

hintüberzugleiten, die uns nur nach der Befreiung von der irdischen Last zuteil werden kann. In seinem im Efeuschmuck vor uns stehenden größeren Bildnis<sup>23</sup>), das ihn wohl im Alter von etwa Mitte 50 Jahren darstellt, erscheint sein Gesichtsausdruck klug, tatkräftig und unternahmungslustig, Züge, die auf dem kleineren Bilde im Alter von 75 Jahren, obwohl, fast möchte man sagen, mitten in seiner Schaffenskraft, nur noch nachzuklingen scheinen. Die hier vorliegenden großen Todesanzeigen der Familie und des Professorenkollegiums der Technischen Hochschule in Wien legen Zeugnis von der tiefen Trauer ab, welche sein Hinscheiden alleseits ausgelöst hat. — An seinem Grabe hat unter anderen auch der derzeitige Rektor dieser Hochschule, Prof. Artmann, einen Nachruf gesprochen, der tiefgreifend aus dem warmen Empfinden seines Herzens entsprungen ist. „Du hast hart gekämpft“, so ist der Sinn seiner Worte gewesen, „um dich zurechtzufinden in dieser unfassbar schweren Zeit, „du wolltest dich hineinschicken, dich anpassen und fügen, doch du hast es nicht mehr vermocht.“ So nehmen wir denn heute Abschied von diesem hervorragenden Gelehrten und prächtigen, Gott wohlgefälligen Menschen, voll innigen Dankes für alles, was er uns gegeben hat und gewesen ist, ganz besonders in den großen völkischen Nöten unserer Zeit, in denen wir uns mehr denn je mit den anderen germanischen Stammesbrüdern in Süd, West und Nord durch warme Ströme innigster Verbundenheit verwachsen fühlen wollen und müssen. Vom Rhein zur Donau in alter Treue! Wir denken bei diesem Abschied an den Engel, welchen der Dichter in der höheren Atmosphäre schweben und Faustens Unsterbliches tragen läßt, indem er den jüngeren Engeln die Worte zuruft<sup>24</sup>):

„Wer immer strebend sich bemüht,  
Den können wir erlösen.  
Und hat an ihm die Liebe gar  
Von oben teilgenommen,  
Begegnet ihm die selige Schar  
Mit herzlichem Willkommen.“

[A. 156.]

## Veredelungsprobleme der Kohlenwasserstoffchemie.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg-Kl. Grasbrook.

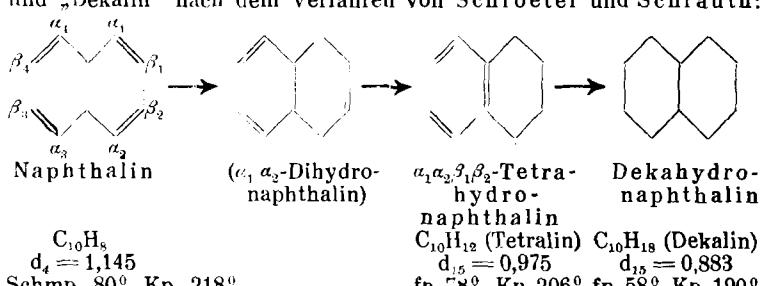
(Vortrag gehalten am 10. Juni 1921 im Bezirksverein Hamburg des Vereins deutscher Chemiker.)

(Eingeg. 4.7. 1921.)

Vor drei Jahren hatte ich Gelegenheit, im Bezirksverein Hamburg des Vereins deutscher Chemiker über ein Kapitel aus der jüngsten Kohlenwasserstoffchemie vorzutragen, nämlich über die Gewinnung synthetischer Seife aus Braunkohlenteer. Die damalige Zeit hatte ihren eigentümlichen, durch das Suchen nach Ersatzstoffen aller Art ausgezeichneten Stil, würdig nicht selten der satirischen Kritik eines Aristophanes. Heute sieht das Bild zum Glück wieder anders aus, eine neue Umstellung ist nötig, andere zum Teil altbekannte Probleme tauchen auf, zusammenfaßbar in das eine gewichtige Wort: Rohstoffveredlung.

Die Kohlenwasserstoffe gehören zu den unerschöpflichen Rohstoffen, auf denen sich die moderne Zivilisation in bedeutendem Maße mit aufbaut und deren Ausfall, wie der Krieg gezeigt hat, zu schwersten wirtschaftlichen Erschütterungen, ja Katastrophen führt. Reich an Problemen, reich an unerforschtem Neuland zeigt sich uns nun das Gebiet der Kohlenwasserstoffchemie, dem wir einige Be trachtungen widnen wollen.

In der deutschen Farnis- und Lackindustrie werden erhebliche Mengen ausländischer Rohstoffe, insbesondere Terpentinöl und Leinöl verarbeitet, von letzterem brauchte die genannte Industrie im Jahre 1913 etwa 100000 t, von ersterem etwa 35000 t. Diese Öle können zum Teil ersetzt werden durch die neuerdings im Großbetriebe gewonnenen Hydrierungsprodukte des Naphthalins, eines unserer verhältnismäßig billigsten Rohstoffe, von dem etwa 80000 t jährlich zur Verfügung stehen; ein großer Teil der Produktion mußte bisher verfeuert werden. Die Aussichten der technischen Naphthalinhydrierung waren zunächst recht pessimistisch beurteilt worden, heute tritt zu dem für die Margarineindustrie so bedeutungsvollen Härtungsverfahren fetter Öle mittels Wasserstoff als ebenbürtiges Analogon die Verflüssigung des Naphthalins zu den technischen Lösungsmitteln „Tetralin“ und „Dekalin“ nach dem Verfahren von Schroeter und Schrauth:



<sup>23)</sup> Im Verlag von Adolf Eckstein in Berlin W 15, Kaiserallee 204.  
Dort hier beigezeichnete Bildtafel liegt eine Photographic zugrunde.

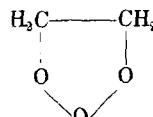
<sup>24)</sup> Goethes Faust, 2. Teil, letzte Szene in der Bergschlucht.

Tetralin ist asymmetrisches Tetrahydronaphthalin, gleichsam ein o-XyloL, dessen zwei aliphatische C-Atome durch eine Brücke  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  verbunden sind. Aus dieser Struktur ergibt sich der Doppelcharakter des Kohlenwasserstoffs, der sich oxydieren läßt, obwohl er nur im Benzolkern doppelte Bindungen enthält, der sich aber teilweise auch wie ein Benzolabkömmling verhält. Die Gewinnung erfolgt durch Einwirkung von Wasserstoff bei etwa  $200^{\circ}$  und 10 atm Druck in Gegenwart von Katalysatoren wie Nickel und Fullererde auf Naphthalin, welches einer Vorreinigung mittels geringer Mengen von Schwermetallen unterworfen wurde. Da die Produktion der Tetralin-Gesellschaft inzwischen 100 t pro Tag erreicht hat<sup>1)</sup>, ist ersichtlich, daß wir auf die vorgenannten Einfuhrmengen an Terpentinöl und Leinöl nicht mehr so sehr angewiesen sind. Man wird dem deutschen Lösungsmittel Tetralin jedenfalls gute Absatzmöglichkeiten wünschen!

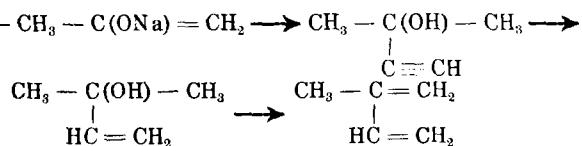
Die Umwandlung des Tetralins in weitere technisch wichtige Derivate ist bereits in Angriff genommen und dürfte noch manchen Erfolg zeitigen. Es ist unter andern gelungen, Tetralin mit Formaldehyd zur Reaktion zu bringen und hochviskose Öle zu gewinnen. Ferner entstehen bei der Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$ , bei  $160^\circ$  neben Benzol polycyclische, hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, besonders Octahydroanthracen und Octahydrophenanthren, deren Siedepunkte bei  $170^\circ$  im Vakuum liegen, nach der Gleichung:  $4\text{C}_{10}\text{H}_{12} = 2\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ . Vielleicht sind die so erhältlichen Drillingskerne für die Synthese von Pflanzenalkaloiden und Farbstoffen von Bedeutung.

Von den einfachsten aliphatischen Kohlenwasserstoffen möchte ich drei Typen, das Methan, das Äthylen und das Acetylen erwähnen. Methan befindet sich in überwiegender Menge im Erdgas, das uns hier in Hamburg besonders interessieren muß, zumal angesichts der Möglichkeit, daß neue Erdgasquellen erschlossen werden. Wir bemerken in der Patentliteratur der letzten Jahre eine Reihe von Versuchen, das Methan zu veredeln, z. B. mit Hilfe von Chlor, Brom oder Ozon, etwa um die nicht feuergefährlichen, chlorierten Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, oder den für die Fabrikation von Kunstharzen, wie Bakelit, Faturan und anderen technisch wichtigen Formaldehyd. Nach einer kürzlich veröffentlichten englischen Patentschrift<sup>2)</sup> von Plauson und Vielle soll aus Methan mit Sauerstoff in Gegenwart von gasförmigem  $\text{NH}_3$  direkt Hexamethylentetramin erhalten werden, das außer seiner Bedeutung für pharmazeutische Zwecke auch direkt für die Kunstarbeitsgewinnung in Frage kommt, da es mit Phenol beim Erwärmen momentan reagiert.

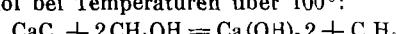
Vom Äthylen lassen sich naturgemäß viel leichter Derivate gewinnen, als vom Methan, ja es reagiert zuweilen so heftig, daß man die primären Reaktionsprodukte kaum fassen kann. Das gilt besonders von der Einwirkung von Ozon, die bereits 1855 von Schönbein und dann vor allem 1906 von Drugman, aber ohne Erfolg, studiert wurde. 1909 gelang es dann Harries und Koetschau, das Äthylenozonid<sup>3</sup>), als ein sehr leicht flüchtiges, aber höchst explosives Öl zu isolieren durch Ozonisation verdünnter Äthylen-Chlormethylösungen<sup>4</sup>).



Ich erwähne das Äthylenozonid im Hinblick auf eine zukünftige Verwendung von Ozoniden als Sprengstoffe, worüber meines Wissens noch keine nennenswerten praktischen Erfahrungen vorliegen. — Das Acetylen gewann erhöhte Bedeutung durch die schöne Isoprenynthese von Merling<sup>5)</sup>, dem es gelang, das unsymmetrische Gerüst des Isoprens durch die Reaktion zwischen Acetylen und Acetonnatrium aufzubauen:



Ferner durch die neuerdings technisch ausgebildete Umwandlung, mittels Mercuriverbindungen und verdünnter Säuren, in Acetaldehyd und Essigsäure, worauf eine Reihe von Patenten angemeldet wurde. Auch die im hiesigen Institut ausgeführte Behandlung von Acetylen mit Goldsalzen verdient genannt zu werden, sie führt nach Kindler<sup>6)</sup> zu dem sehr reaktionsfähigen Glyoxal, jenem eigentlich Körper, der in monomerer Form ein smaragdgrünes Gas darstellt. Endlich erscheint eine Reaktion von Interesse, die zu homologen Acetylen-kohlenwasserstoffen führt, nämlich die Einwirkung von Calciumcarbid auf Methylalkohol bei Temperaturen über 100°.



<sup>1)</sup> Preis zurzeit M 6,50 in Kesselwagen.

<sup>2)</sup> Centralbl. 1921, II, 649.

<sup>3)</sup> Ber. 42, 3305 [1909].

<sup>4)</sup> Auch die von Harries und Häffner entdeckten Ozonide des Propylens, Amylens und Hexylens sind äußerst explosiv (Ber. 41, 3098 [1908]).

<sup>5)</sup> Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin 1919, S. 159.

<sup>6)</sup> Ber. 54, S. 647 [1921].

Bei dem Studium dieser Reaktion fand ich, daß der gebildete Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Äthylacetylen  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$  und dem isomeren Dimethylacetylen ist, wobei das Mengenverhältnis wesentlich von der Erhitzungstemperatur abhängt, was bereits Faworsky bei einem anderen Darstellungsverfahren dieser Kohlenwasserstoffe beobachtete<sup>7)</sup>. Das Carbidverfahren ist seinerzeit patentiert worden<sup>8)</sup>, wurde aber von dem technischen Interessenten wegen der Explosivität des unter Druck mitintestehenden Acetylens nicht verwertet. Schließlich könnte das für die Kautschuksynthese und vielleicht auch sonst wichtige Butadien bei der Vergasung von zuletzt jährlich etwa 50 Millionen Tonnen Kohle neben Benzol gewonnen werden, wie Fritz Hofmann vor kurzem vorschlug<sup>9)</sup>.

Aufgaben der verschiedensten Art stellen dem Chemiker die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls und des diesem ähnlichen Braunkohle teers. Die Größe der Weltproduktion an rohem Erdöl von über 70 Millionen Tonnen wirkt imponierend, der Besitz seiner Hauptquellen ist bestimmd für die Weltpolitik der Zukunft, führt vielleicht zu dem nächsten Kampf um die Hegemonie des Planeten. Das Problem der Umbildung der Individuen der Erdölkohlenwasserstoffe nach den technisch-wirtschaftlichen Bedürfnissen hat daher seine weltpolitische Seite und läßt die Initiative des Chemikers besonders reizvoll erscheinen.

Die meist in der Nähe der Quellen stattfindende und in den letzten Jahren durch Einführung des Hochvakuums verbesserte Destillation liefert hochsiedende Destillate, die noch einer chemischen Raffination bedürfen, um den Anforderungen als Schmiermittel für die verschiedensten Maschinentypen gerecht zu werden. Die Spannung zwischen Destillat- und Raffinatpreisen in dem Hauptproduktionsland Amerika ist aber noch relativ sehr gering gegenüber den Raffinationskosten, so daß wir zur Einfuhr von Fertigfabrikaten gezwungen sind. Der Raffinationsprozeß verläuft bekanntlich so, daß die Destillate zur Entfernung von ungesättigten, gefärbten und schlecht riechenden Kohlenwasserstoffen sowie von Schwefelverbindungen und sogenannten Naphthensäuren mit konzentrierterer Schwefelsäure oder auch mit Oleum behandelt werden. Wenn man bedenkt, daß erstere, das wichtigste Reagens der chemischen Industrie, vor dem Krieg nur etwa 4 Pf. je Kilogramm kostete, während der Preis 1920 bis auf etwa M 3.— hinaufging (heute etwa M 1,30), so wird man ohne weiteres die ungünstige Kalkulation des Raffinationsprozesses gewahr werden, die zudem noch durch hohe Arbeitslöhne, verkürzte Arbeitszeit und die Minderwertigkeit der Nebenprodukte beeinflußt wird.

Eine Verbesserung der Raffination namentlich der viskosen Mineralöldestillate ist sehr wichtig, zumal wenn man bedenkt, daß durch die Einwirkung von Schwefelsäure meist gerade die hochwertigen, viskosesten Anteile angegriffen und in sogenanntes Säureharz verwandelt werden, dessen Verwertung bisher außer für Asphaltprodukte nur in geringem Maße, etwa zur Herstellung von Gerbstoffen oder zur Spaltung von Fetten, geglückt ist. Dagegen finden die Naphthensäuren für die Bereitung technischer Seifen leichter Verwendung<sup>10)</sup>. Das Studium der typischen Reaktionen der ungesättigten, wie auch der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist erforderlich, wobei wir neben den Standard-Werken von Engler-Höfer und Kißling über das Erdöl besonders aus der Schrift von Gurwitsch (Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, Berlin 1913) und den Experimental-Arbeiten Holdes, Graefes und Marcussons Anregungen schöpfen können. Manche noch wenig bekannte Reagenzien, z. B. Eisenchloridäther, verdienen in ihrer Wirkung beachtet zu werden. Vor allem darf die kolloidchemische Seite nicht unberücksichtigt bleiben, eröffnet doch auch die Raffination der hochviskosen Destillate eine reizvolle „Welt der vernachlässigten Dimensionen“.

Besonders unangenehm sind zuweilen die nach der Säuerung bei dem Laugungsprozeß auftretenden Mineralölseifenemulsionen, welche durch geringe Mengen von sulfonaphthensauren Salzen verursacht werden und die zu großen Verlusten Anlaß geben können. Zu ihrer Trennung hat man eine Menge meist sehr kostspieliger Verfahren erfunden, so z. B. die Verwendung hochgespannter elektrischer Ströme.

Ich hatte Gelegenheit, bei der Raffination schwerer Texasöle und rumänischer Destillate Emulsionen von außerordentlicher Beständigkeit kennenzulernen. Die Zerstörung erreichte ich auf Grund der Beobachtung, daß wässrige Emulsionen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Wassers rasch auseinandergehen<sup>11)</sup>. Ähnliche Beobachtungen waren bereits früher in Amerika von J. A. Dubbs<sup>12)</sup>, sowie zu gleicher Zeit mit meinen Versuchen seitens v. Pilat und v. Piotrowski<sup>13)</sup> in Galizien gemacht worden, allerdings unter chemisch ganz anderen Bedingungen, nämlich bei der Aufarbeitung

<sup>7)</sup> Journ. f. Prakt. Chem. N. F. 37, 382 ff.

<sup>8)</sup> D. R. P. 253, 802 12 o, Gr. 19 (vgl. ferner Tropsch, Literatur über die Bildung von gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen aus Carbiden (Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 2 [1917], S. 203).

<sup>9)</sup> Vortrag, gehalten auf der 42. Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, München 1920 (Chem. Ind. 1920, S. 489).

<sup>10)</sup> Vgl. besonders den Aufsatz von N. Hviid, Petroleum 16, 45—47; 76—78. Centralbl. 1920, IV, 330.

<sup>11)</sup> Diese Zeitschrift 1919, Aufsatzeil, S. 45 f.

<sup>12)</sup> Amer. Pat. 890 762, angemeldet 1905, patentiert 1908.

<sup>13)</sup> oder von Moscicki und Kling und der Methangesellschaft (vgl. Petroleum 13, 1046 ff. [1918]; Bergbau und Hütte, Nr. 15 [1918]).

von Rohöl-Salzwasseremulsionen. Ich kam weiterhin auf den Gedanken, bei der Raffination die Bildung von Emulsionen schon von vornherein dadurch zu vermeiden, daß die gesäuerten Destillate unmittelbar unter Druck bei 3—6 atm Wasserdampfspannung gelaugt wurden, was sich auch mit Erfolg erreichen ließ.

Das Emulsionszerstörungsverfahren der Druckerhitzung läßt sich nach meinen Erfahrungen auch analytisch zur Bestimmung des Unverseifbaren an Stelle der Methode von Spitz und Höning verwenden, wobei man schnell zum Ziele kommt und Alkohol spart. Der analytische Wert der Methode bedarf jedoch noch der Prüfung; in einigen Fällen hat sie sich bereits praktisch bewährt<sup>14)</sup>.

Die in aufsteigender Entwicklung befindliche deutsche Braunkohlenteerproduktion sucht unseren Mangel an einheimischen Rohöl auszugleichen und stellt uns vor neue Aufgaben, da die Braunkohlenöle reich an ungesättigten Bestandteilen, sogenannten „Carburen“ sind, was sich in hohen Jodzahlen ausdrückt. Die Raffination bot entsprechende Schwierigkeiten. Von den zu ihrer Behebung unternommenen Versuchen erwähne ich die folgenden. Zunächst zitiere ich vier Patentansprüche in chronologischer Reihenfolge:

1. Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und Alkalisalzen hochmolekularer Carbonsäuren durch Spaltung von Carburen oder davon abgeleiteten Estern, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbüre, insbesondere Teerprodukte aus Braunkohle, Schiefer, Torf und bituminösem Asphalt oder daraus erzeugte Ester, gegebenenfalls unter Durchmischung mittels Gase ..., der Alkalischmelze unterwirft<sup>15)</sup>.

2. . . . mit Alkalilaugen in der Weise erwärmt, daß sich, während des Abblasens von Öl und Wasseranteilen hochkonzentriertes oder schmelzendes Alkali in der Reaktionsmasse bildet<sup>16)</sup>.

3. Verfahren zur Reinigung und Geruchsverbesserung von Braunkohlenteerölen, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben als Rohöl oder in der wie üblich vorgereinigten Form, gegebenenfalls unter Zugabe von Kalk, einer Alkalischmelze unterwirft<sup>17)</sup>.

4. Verfahren zur Raffination von Teerölen, besonders Braunkohlenteerölen mit wässrigen Alkalien, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teeröle mit wässrigen Alkalien unter Einleitung von Wasserdampf vermischt und auf Temperaturen bis zu 300° und darüber erhitzt unter Beibehaltung des Röhrens mit Wasserdampf, worauf die ganze Masse sofort eventuell unter Zuhilfenahme von Vakuum, abdestilliert wird<sup>18)</sup>.

Es ist ersichtlich, daß hier grundsätzlich dieselbe Reaktion verwertet wird. Bei der Alkalischmelze entstehen hochmolekulare benzunlösliche Fettsäuren, deren spezifisches Gewicht über 1 liegt und die wohl als Polynaphthensäuren anzusprechen sind, wie sie bereits früher von Charitschkoff aus russischem Erdöl gewonnen wurden. Dieselben Produkte scheinen Franz Fischer und W. Schneider bei ihrem Verfahren der Druckoxydation von Braunkohlenölen mit komprimierter Luft bei Gegenwart von wässrigem Alkali erhalten zu haben<sup>19)</sup>, ein Verfahren, das die Autoren sehr treffend nach der Ausdrucksweise von Engler und Weißberg und von Bodländer „beschleunigte Autoxydation“ oder „beschleunigte, aber abgestufte Verbrennung“ nennen.

Auch die Einwirkung anderer Reagenzien, wie etwa Phosphorsäure, auf Teeröle ist versucht worden (Melamid und Grötzinger)<sup>20)</sup>.

Ich wende mich nunmehr zum Oxydationsproblem, und zwar zunächst zur Ozonisierung des Braunkohlenteers nach Harries, Koetschau und Fonrobert. Dieses Verfahren<sup>21)</sup> ist ebenfalls als Raffinationsverfahren anzusprechen, denn durch Ozon werden analog wie durch schmelzendes Alkali beträchtliche Mengen — beim Gasöl etwa 60% — Carbüre herausgeschafft, indem sie, genau wie bei der normalen Erdölraffination der Säureteer, sich als dickflüssige Ozonide zu Boden setzen. Das Unangegriffene stellt ein wertvolles, hellgelbes Feinraffinat dar, welches unter anderm für die Zwecke der Elektrizitätsindustrie infolge seiner Widerstandsfähigkeit sehr brauchbar erscheint. Die Ozonisierung ist sowohl für Hoch- als für Tieftemperaturteer anwendbar, nur empfiehlt sich nach den Versuchen von Harries eine Vorreinigung nach dem bekannten, in der Erdölraffination bewährten Edeleanu-Verfahren, darin bestehend, daß man mit flüssiger schwefliger Säure mehrfach ungesättigte, zum Teil cyclische Öle aus dem Teer herausläßt. Hierdurch wird eine weitgehende Verharzung vermieden und naturgemäß viel weniger Ozon verbraucht.

<sup>14)</sup> Hier kann gegebenenfalls der von Schmidt konstruierte gläserne Autoklav verwendet werden (Chem. Ztg. 45, S. 131 [1921]).

<sup>15)</sup> Koetschau, Harries, Albrecht, D. R. P. 314, 745, 12 o, Gr. 1 (29. März 1916).

<sup>16)</sup> Koetschau, Harries, Albrecht, D. R. P. 314, 746, 12 o, Gr. 1 (11. Juni 1916), Zusatz zu D. R. P. 314, 745.

<sup>17)</sup> Tetralin-G. m. b. H., deutsche Anmeldung T 21055, 12 r (29. September 1916).

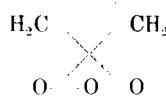
<sup>18)</sup> Deutsche Erdöl-A.-G., Deutsche Anmeldung D 35080, 12 r (23. Oktober 1918).

<sup>19)</sup> Ges. Abhandlungen z. Kenntnis der Kohle 4 [1919], Zusammenfassung S. 160—162.

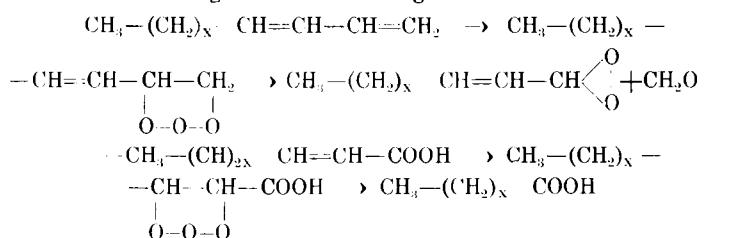
<sup>20)</sup> Zentralbl. 2, S. 526 [1921].

<sup>21)</sup> Chem.-Ztg. 41, 117 [1917].

Die Spaltung der Ozonide mit Wasserdampf erfolgt nach dem für das bereits erwähnte einfachste Ozonid des Äthylens typischen Verlauf:



Es bilden sich, abgesehen von etwaigen Peroxyden, vorwiegend Säuren und Aldehyde, die durch Nachozonisieren ebenfalls in Säuren übergehen. Das Auftreten des technisch wertvollen Formaldehyds bei der Ozonisation sowie die Bildung primärer, ungesättigter Ozonide deuten auf etwa folgende Formulierung hin:



Bei sehr starkem Ozonisieren konnte ich auch Oxalsäurebildung beobachten.

Isoliert wurden von C. Harries vor allem, und zwar nach Emil Fischers Estermethode wie nach Heintz durch fraktionierte Kristallisation, außer Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure: Laurinsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , Myristinsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , Palmitinsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  und Stearininsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ . Aus edeleanisiertem Hoch- oder Tief temperaturteer erhält man etwa 20% Säuren, vorwiegend Palmitinsäure und Stearininsäure. Aus 100 t Braunkohle entstehen nach Harries 3 t Teer, der in 1,4 t Edeleanu-Extrakt und 1,6 t Rohraffinat zerlegt wird; letzteres gibt, entparaffiniert, 0,64 t Schwitzöl. Daraus gewinnt man mittels Ozon 0,12 t Fettsäure, es müssen also zur Erzeugung von beispielsweise 6000 t im Jahre 150000 t Teer oder 500000 t Braunkohle verarbeitet werden. Hierbei würde der stündliche Kraftbedarf 9000 KW betragen, welche durch die Vergasung der Braunkohlenmenge mehr als gedeckt wären<sup>23)</sup>.

Der Errichtung eines Großbetriebes stehen natürlich unter den heutigen Verhältnissen große Schwierigkeiten entgegen. Niemand kann jedoch voraussehen, ob nicht eines Tages die Fabrikation lohnend wird — ich selbst bin jedenfalls überzeugt von der zukünftigen Bedeutung des Ozons für die Industrie der Kohlenwasserstoffe.

Auch die Ozonide als solche dürften, wie ich schon bemerkte, technischen Wert erlangen<sup>24)</sup>. Ich konnte unter anderm feststellen, daß den Braunkohlenteer-Ozoniden und auch den Erdöl-Ozoniden trocknende Eigenschaften zukommen, so daß man sie für Lackfarben anstatt Leinölfirnis oder Harzprodukte verwenden kann<sup>25)</sup>). Beide Ozonidsorten sind nicht explosiv und leicht zugänglich; die Ausbeute ist auch bei manchen Erdöldestillaten beträchtlich.

Der Verbrauch an Fettsäuren für technische Zwecke läßt die Bedeutung jeder technisch brauchbaren Fettsäuresynthese aus inländischen Rohstoffen erkennen. Die deutsche Seifenindustrie verarbeitete 1913 etwa 250000 t Fettsäuren, die deutsche Margarineindustrie etwa 250000 t Neutralfette<sup>26)</sup>. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß es neuerdings gelungen ist, auch aus Paraffin in guter Ausbeute Fettsäuren zu gewinnen, und zwar auf sehr einfache Weise durch Behandeln mit Luft oder Sauerstoff. Da noch im Braunkohlenteer viel gegen Ozon beständiges Paraffin enthalten ist, ergänzen sich die beiden Oxydationsverfahren aufs beste. Nun ist aber der Preis des Paraffins und der Fettsäuren zurzeit etwa der gleiche, nämlich etwa M 8,— je Kilogramm für Mittelarten; es dürfte also vorerst auch hier nicht von einem wirtschaftlichen Verfahren die Rede sein. Auch die im Inlande verfügbare Menge an Braunkohlenschwefelparaffin ist recht gering, zurzeit etwa 20000 t im Jahre, später können aus Urteer vielleicht noch 40000 t dazukommen. In Galizien sollen etwa 80000 t für die Ausfuhr zur Verfügung stehen. Vielleicht gelingt aber noch die Synthese des Paraffins selbst aus anderen Kohlenwasserstoffen!

Die Oxydation verläuft äußerst leicht, schon bei etwa 120°, namentlich in Gegenwart von katalytisch wirkenden Schwermetallen, und führt in fast quantitativer Ausbeute zu Säuren bis zu 22 C-Atomen im Molekül. Die hochmolekularen Säuren können jedoch dabei selbst wieder zu niederen Gliedern bis herab zur Kohlensäure abgebaut werden. Der Mechanismus der Oxydation bedarf noch der völligen Klärung; der Prozeß verläuft unter Wasserabspaltung, indem sich entweder zuerst Aldehyde bilden, z. B.:  $-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow -\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ . Oder die Reaktion geht unter Wasserstoffabspaltung vor sich, so daß

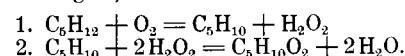
<sup>22)</sup> Harries, Die Verwendung der Braunkohlen-Tief temperaturöle. Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereins zur Förderung des Gewerbeleises, Berlin, 2. Februar 1920; Zentralblatt 1920, II, 570.

<sup>23)</sup> Die von Harries und Franck entdeckten Ozonidsalze haben vielleicht ebenfalls technisches Interesse.

<sup>24)</sup> D. R. P. 323155 Kl. 22 h. Gr. 2.

<sup>25)</sup> Chem. Umschau 1920, S. 89.

Olefine und Wasserstoffsuperoxyd primär entstehen, worauf dann letzteres Sauerstoff abgibt, z. B.:



Jedenfalls ist es sehr verwunderlich, daß das für so beständig (parum affinis) gehaltene Material so leicht und glatt oxydiert wird. Wir müssen hier umlernen!

Von den zahlreichen Arbeiten nenne ich besonders die eingehenden Abhandlungen von Kelber<sup>26)</sup>, sowie von F. Fischer und Wilhelm Schneider<sup>27)</sup>. Letztere Forscher oxyderten Paraffin bei 170° und 30 at. Luftdruck in Stahlapparaten in Gegenwart von Sodalösung; auch Mathesius arbeitete unter Druck, während Kelber, sowie Bergmann, die Firma David Fanto, Hülsberg, H. H. Franck, Ubbelohde und Eisenstein, Grün, Löeffl u. a. bei Atmosphärendruck direkt die Fettsäuren darstellten<sup>28)</sup>.

Die leichte Oxydationsfähigkeit des Paraffins geht übrigens schon auf ältere Beobachtungen zurück, nämlich von Engler und Kneis (1875), von denen unter Einwirkung des Luftsauerstoffs bei nur 130—140° Säurebildung festgestellt wurde; ferner hat das allgemein gehaltene Patent von Eugen Schaal — Oxydation von Petrolkohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Alkalien — aus dem Jahre 1884, als Vorläufer zu gelten. Außerdem hatten Thorpe und Young bereits im Jahre 1872 gefunden, daß Paraffin bei lange dauernder Erhitzung auf 200° in Olefine und kürzere, gesättigte Ketten zerfällt<sup>29)</sup>. Dies läßt die zweite der obengenannten Formulierungen, also die Bildung intermediärer „Moloxide“ — um mit Engler zu sprechen — aus den Paraffin-Olefinen verständlich erscheinen. Die Auffassung der Primärspaltung des Paraffins wird namentlich von Kelber und Grün vertreten, zumal die Reaktion mit positiver Wärmetönung erst später eintritt, nachdem schon einige Zeit erhitzt wurde.

F. Fischer nimmt an, daß das von ihm verwandte bei 53° schmelzende Paraffin in der Hauptsache die normalen Ketten  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  bis  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  enthielt; er fand vorwiegend Säuren mit ungeraden C-Atomen ( $\text{C}_{13}, \text{C}_{15}, \text{C}_{17}, \text{C}_{19}$ ).

Auf Einzelheiten, namentlich hinsichtlich der Nebenprodukte, der auftretenden Aldehyde, Anhydride, Ester u. a. kann hier nicht eingegangen werden, die Verhältnisse sind auch noch nicht völlig geklärt. Kelber erhielt neben flüchtigen Säuren über 90% Fettsäuren mit hauptsächlich geraden C-Atomen (C 10, 14, 16; iso— 16, 17, 18, 19, 20, 22) (Mangankatalysator, fünfstündige Erhitzung auf 140—150°). Er trennte die über die Äthylester bereiteten und im Vakuum destillierten Säuren nach vier verschiedenen Methoden, und zwar nach Fachini-Dorta durch Kristallisation der Kalisalze aus Aceton, sowie durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze nach Heintz, ferner mittels der Methoden von Hehner-Mitchell und Heiduschka-Burger zwecks Isolierung der Stearininsäure und Palmitinsäure. Linocerinsäure wurde von Bergmann nachgewiesen ( $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2$ ).

Schaarschmidt und Thiele<sup>30)</sup> chlorierten Paraffin bei 160°, spalteten HCl bei 300° durch bloßes Erhitzen ab und oxydierten mit wässriger alkalischer KMnO<sub>4</sub> in Gegenwart von etwas Na-Palmitat; auch durch Ozonisation der erhaltenen Olefine gewannen sie Säuren. Gränacher<sup>31)</sup> sowie Langer<sup>32)</sup> benutzten ebenfalls sauerstoffabgebende Stoffe. Nach Gränacher kann man mit wenig reinem NO<sub>2</sub> bei 110—140° im Kreislauf — über Stickoxydul — bedeutende Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe oxydieren, wobei normale Ketten schwieriger als verzweigte angegriffen zu werden scheinen; man sieht also: eine Fülle von Arbeit wird diesem Gebiet gewidmet!

Es sei mir gestattet, noch einen Blick auf einen Kohlenwasserstoff zu werfen, dessen Synthese und Veredelung unser Interesse seit einigen Jahren besonders stark in Anspruch nimmt. Ich meine den Kautschuk, zurzeit einer der billigsten Rohstoffe der Welt, dessen Produktion mehr als 400000 t jährlich beträgt<sup>33)</sup>; erstklassige, helle Plantagensorten „First Latex Crepe“ kosten jetzt nur etwa M 19,— je Kilogramm. Wenngleich die Synthese des Kautschuks oder seiner Homologen augenblicklich nicht rentabel ist, darf die Forschung, vor allem hinsichtlich der restlosen Konstitutionsaufklärung, nicht ruhen.

Auf Grund seiner Untersuchungen über das Kautschukhydrochlorid hält C. Harries seine Achtringformel nicht mehr aufrecht. Kautschuk hat bekanntlich die Bruttoformel  $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ ; der Achtring wie der Dipenten-Sechsring entstehen durch Zusammenschluß zweier Isoprenmoleküle:

<sup>26)</sup> Ber. 53 [1920], S. 66 ff., 1567 ff.

<sup>27)</sup> Zahlreiche Arbeiten in den Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle IV. [1919].

<sup>28)</sup> Vgl. die Referate in Chem. Umschau 1918, S. 21, 52, 83, 106, 118; 1919, S. 31, 162; 1920, S. 34, 53, 89, 185, 195, 208, 246.

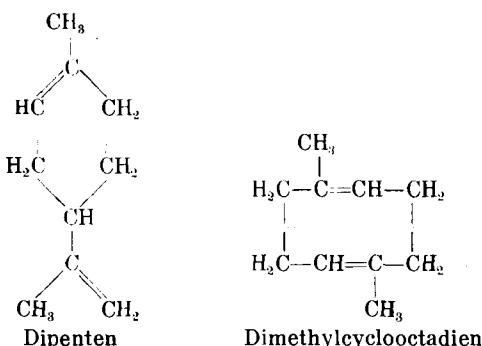
<sup>29)</sup> Vgl. auch Burstin u. Jacobowicz, Petroleum 15, S. 189; Chemiker-Ztg. 1920, S. 163.

<sup>30)</sup> Ber. 53 [1920], 2128.

<sup>31)</sup> Zentralbl. 1921, II, S. 615, 736.

<sup>32)</sup> Chemiker-Ztg. 1921, S. 466.

<sup>33)</sup> Chem. Industr. 1921, S. 232: Die Produktion wird für 1920 auf 403000 t geschätzt, 21% mehr als 1918, fast 3 1/4 mal soviel, als kurz vor Kriegsbeginn!



Harries hält einen 20-Kohlenstoffring, also die Verfünffachung des Isoprenmoleküls für wahrscheinlich, da die Molbestimmung des Kautschukdioxonids in Benzol die Zahl 535 ergab, während  $C_{20}H_{40}O_5$  den Wert 585 erfordert. Dieser Ring würde also durch die Einschiebung von Pentadienylresten an den punktierten Stellen der Achtringformel erfolgen. Es besteht die Aufgabe, nach einem solchen kleinen Grundkohlenwasserstoff des Kautschuks zu suchen, der vielleicht vorhanden ist, trotzdem es scheint, als ob die Natur von den leichtflüchtigen, teilweise gasförmigen Diolefinen bis zum zähen Kolloid einen Sprung macht. Die Ozonisation hat den Vorteil, daß sie bei niedriger Temperatur verläuft, also den empfindlichen, quasi organisierten Körper sehr schonend angreift. Denn schon bei etwa 200–210° wird Plantagenkautschuk ölig und zeigt Sechsring-Terpenbildung. Bei höherer Temperatur entsteht Isopren neben Olefinen und Terpenen sowie dickflüssigen Olen; ich konnte z. B. aus Crepe über 85% eines von 35–330° siedenden Gemisches<sup>34)</sup>,  $d_{15} = 0,862$ , erhalten. Es sind daher alle Reaktionen von Interesse, welche bereits unter 200° einsetzen; eine solche möchte ich hier beschreiben. Sie besteht in der Umwandlung von Plantagenkautschuk in Kohlenwasserstoffe, die dem kaukasischen Petroleum sehr ähnlich sind und findet bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei 150–180° statt. Taucht man ein mit einem Destillieraufsatze versehenes Kölbelchen mit einem Gemisch von kleingeschnittenem Kautschuk und etwa 30% AlCl<sub>3</sub> in ein auf diese Temperaturen erwärmtes Ölbad, so findet spontan eine ziemlich heftige Reaktion statt: das AlCl<sub>3</sub> beginnt zu sublimieren (182°), und es entweicht ein brennbares Gas, anscheinend Methan und dessen Homologe, während sich gleichzeitig der Kautschuk in ein rotes Öl verwandelt. Dieses gibt mit Wasser oder besser Eis versetzt – und ev. ausgeäthert – hochmolekulare, prachtvoll grünlich fluoreszierende Öle, die an der Luft allmählich lackartig eintrocknen. Erhitzt man jedoch das rote Aluminiumöl, so destillieren unter HCl-Entwicklung lebhaft zwischen 32 und 270° wasserhelle Kohlenwasserstoffe (etwa 65% des angewandten Kautschuks) über, welche auf Grund ihres chemischen und physikalischen Verhaltens in den niederen Gliedern aus leichtflüchtigem Benzin der Methanreihe, in den höheren aus Cyclohexanhomologen, Naphthenen und Polynaphthenen bestehen. Die Siedegrenzen des Kautschukbenzins waren die folgenden (vgl. ferner die nebenstehende Tabelle):

$d_{15} = 0,825$	32–100° – 32,5% $d_{15} = 0,723$
	120–200° – 40,5 % $d_{15} = 0,780$
	200–270° – 27,0 % $d_{15} = 0,895$

Ob auch andere Ringe, als 6-Ringe, darin enthalten sind, z. B. Cyclooctan, soll noch geprüft werden<sup>35)</sup>.

Steinkopf und Freund hatten 1914 festgestellt<sup>36)</sup>, daß bei Terpentinöl das Sechsringsskelett trotz der brutalen Reaktion mit Aluminiumchlorid zum Teil erhalten bleibt, so daß man meines Erachtens auch beim Kautschuk nach dem Grundkohlenwasserstoff suchen könnte. Vorerst scheinen aber die hier erhaltenen Destillationsprodukte mit denen aus Pinen gewonnenen fast identisch zu sein. Diese wiederum sind nach Englers und Aschans Forschungen sehr ähnlich den Produkten der Einwirkung von AlCl<sub>3</sub> auf Olefine, wie Amylen. Auch aus den bei höheren Temperaturen erhältlichen Kautschukterpenen erhielt ich analoge Gemische an offenkettigen, niedrigsiedenden und höhersiedenden, cyclischen, gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie solche von Steinkopf und Freund aus Pinen dargestellt wurden. Erwähnenswert ist schließlich die Reaktion zwischen vulkanisiertem Kautschuk und AlCl<sub>3</sub>, die unter den obengenannten Bedingungen ein ähnliches Bild zeigt, nur daß hierbei noch Entschwefelung stattfindet:

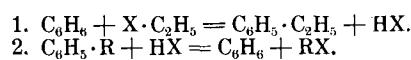
<sup>34)</sup> Die genaue Konstitution der Kautschukölfraktionen bedarf noch der Aufklärung (vgl. C. Harries, Kautschukarten [1919], S. 9–11). Die leichte Umwandlung von Crepe in helle terpenartige Produkte läßt bei dem billigen Preis des Kautschuks und dem hohen Preis des amerikanischen Terpentinöls (zurzeit M. 23,—) eine Verwertung beinahe rentabel erscheinen. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, aus billigem Kautschuk neue chemische Derivate in technischem Maßstabe zu gewinnen.

<sup>35)</sup> Die Gewinnung gesättigter Produkte aus Kautschuk ist von besonderem Interesse, weil bekanntlich die Hydrierung des Kautschuks bisher noch nicht gelungen ist. Die Strukturaufklärung der aus dem Kautschukchloraluminium mit Wasser entstehenden, ungesättigten Öle dürfte ebenfalls von Wert sein.

<sup>36)</sup> Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl (Ber. 47, S. 411).

100 g Vulkanisat und 40 g AlCl<sub>3</sub> reagierten bei 180° sehr lebhaft, und neben H<sub>2</sub>S, HCl und gasförmigen Methanhomologen destillierte zwischen 30–220° etwa 40 g wasserhelles, stark blau fluoreszierendes Benzogemisch ( $d_{15} = 0,786$ ) über, während im Kolben 55 g verkoteter Rückstand zurückblieb. Nach dieser Methode kann der Schwefelgehalt des Kautschuks bestimmt werden.

Ein genaueres Studium der Wirkungsweise des AlCl<sub>3</sub> ist jedenfalls wichtig, da es sich hier, ich möchte sagen, um das typische Kohlenwasserstoffreagens handelt. Für den synthetischen Aufbau aromatischer Verbindungen, vor allem der Alkylbenzole, steht bekanntlich seit 1877 die Friedel-Craftsche Reaktion zur Verfügung<sup>37)</sup>. Sämtliche H-Atome des Benzolkerns können mittels Halogenalkylen bei Gegenwart des sowohl katalytisch wie auch stöchiometrisch wirksamen AlCl<sub>3</sub><sup>38)</sup> durch Alkyl ersetzt werden. Es ist jedoch schwer, die Reaktion in dem gewünschten Sinne zu leiten, da ein Gemisch von Homologen entsteht; außerdem wird die Sache noch dadurch verwickelt, daß das AlCl<sub>3</sub> auch auf vorhandene oder frisch gebildete Alkylgruppen wieder absplitternd wirkt:



Die aufbauende und absplitternde Reaktion des AlCl<sub>3</sub> haben Friedel und Crafts auch bei Petroleum beobachtet<sup>39)</sup>, wobei sie, ebenso wie später Heusler<sup>40)</sup> bei Braunkohlenteerölen, auch eine entschwefelnde Wirkung feststellten.

Gustavson hat das Verdienst, bei der Friedel-Craftschen Reaktion auftretende, katalytische – „fermentartige“ – Zwischenverbindungen gefaßt zu haben<sup>41)</sup>. Mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Halogeniden entsteht merkwürdigerweise stets ein und dieselbe, typische, im Vergleich mit bloßen AlCl<sub>3</sub>-Additionsprodukten relativ stabile Verbindung [AlCl<sub>3</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sub>x</sub>, z. B. aus Äthylen oder Hexan. Sie stellt ein orangefarbenes, dickes Öl dar ( $d_0 = 2,05$ –2,10), aus dem nach der Zersetzung mit Wasser süßlich riechende, hochmolekulare und an der Luft verharzende Kohlenwasserstofföle abscheidbar sind. Gustavson nennt die Aluminiumöle „Kohlenwasserstoffhalogenaluminium“; sie sind später noch oft als harzartige, wasserstoffübertragende „Aluminiumchloriddoppelverbindung“ beschrieben worden, so von Marcusson und Vielitz<sup>42)</sup> beim Abbau von Naphthenölen russischer Herkunft.

Man kann mit diesen Ölen ebenso, wie mit freiem Chlorid, das sich schon bei niedriger Temperatur in jene verwandelt, Petroleumkohlenwasserstoffe technisch in die heute so wertvollen leichten Benzinanteile aufspalten. Es sind eine Reihe von Verfahren hierüber veröffentlicht worden, in Deutschland: von der Continental-Caoutschuc- und Gutta-Percha Co., Hannover, zusammen mit R. Koetschau (Verwendung von Kohlenwasserstoffhalogenaluminium)<sup>43)</sup>, ferner von der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie in Berlin<sup>44)</sup>. (Verwendung von edeleisaniertem Erdöl), in Amerika: von Mc. Afee<sup>45)</sup>, Cobb, Gray u. a.

Im Jahre 1918 wurde das Verfahren der genannten deutschen Firmen auch in einer größeren Versuchsanlage in Düsseldorf-Reißholz erprobt und als anwendbar gefunden, da es in hoher Ausbeute sehr reine, gesättigte Flieger-Benzine lieferte.

Das Kohlenwasserstoffhalogenaluminium bildet sich wahrscheinlich aus primär entstehenden Carbüren, und liefert sodann beim Erhitzen den Wasserstoff für abgespaltene Anteile, während es selbst immer kohlenstoffhaltiger wird und schließlich verkot. Ich beabsichtige vor allem das aus Äthylen entstehende Aluminiumöl näher zu untersuchen, da hier die Verhältnisse relativ einfach liegen. Ein Vergleich dieses Produkts mit dem aus pennsylvanischem Petroleum und AlCl<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temperatur sich bildendem roten Öl sowie dem oben genannten Kautschukchloraluminium zeigte bis jetzt weitgehende Übereinstimmung.

Auch die Aufspaltung des Hexans mit AlCl<sub>3</sub> ist untersucht worden, und zwar von Friedel und Gorgeu<sup>46)</sup>, im Jahre 1898, wobei das Hexan, diese so beständige Verbindung, niedrigere Homologe, wie Pentan und Butan lieferte. Bei der Untersuchung dieser Reaktion stellte ich fest, daß man bei Temperaturen über 100°, also unter Druck, auch höhersiedende Anteile in erheblicher Menge gewinnt. Nach dreistündiger Erhitzung auf 120° waren etwa 30% Anteile vom Kp. 72–220° entstanden, die zur Hälfte unter 100° sotten. Die Fraktion 80–84° roch wie Cyclohexan und zeigte auch dessen analytische Daten:

<sup>37)</sup> Ber. 14, 2627 [1881]; betr. der analogen Wirkung des Eisenchlorids vgl. Nencki, Ber. 30, 1766 [1897]; 32, 2414 [1899].

<sup>38)</sup> Vgl. Weyl, Die Methoden d. organ. Chem. II, S. 298 [Lpz. 1911].

<sup>39)</sup> Engl. Patent (Abel) 4769 v. 15. 12. 1877.

<sup>40)</sup> Diese Zeitschrift 1896, 292.

<sup>41)</sup> Zentralblatt 1903, I, 1333; II, 1333; Beilstein (4. Aufl.), I, S. 185.

<sup>42)</sup> Chem. Ztg. 1913, 550; vgl. auch F. Fischer, Ber. 49, 252 [1916]; Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle I, 237.

<sup>43)</sup> D.R.P. 292387/23b, Gr. 1 [1913]; amer. Patent (Koetschau, Chemical Foundation) 1325299 [1914].

<sup>44)</sup> D.R.P. 333168/23b, Gr. 1 [1917].

<sup>45)</sup> Vgl. F. Fischer u. Schneider, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle II [1917], S. 36 ff. Amer. Pat. 1235523 [1917]. Vgl. auch Pictet und Lerecynska Chem. Umschau 1917, S. 97.

<sup>46)</sup> Zentralblatt 1898, II, 1084.

Elementaranalyse: 0,2014 g Substanz 0,6180 g CO<sub>2</sub> 0,2572 g H<sub>2</sub>O  
 Ber. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>: 85,71% C 14,29% H  
 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: 83,72% C 16,28% H  
 Gef. 85,63% C 14,29% H

Folgende Tabelle läßt die Naphthenbildung deutlich erkennen:

Kohlenwasserstoffe	Kp.	Spez. Gew.	n <sub>D</sub>
u-Pentan . . . . .	38°	0,6263 (17°)	1,2570 (18°)
u-Hexan . . . . .	69°	0,6630 (17°)	1,25780
n-Heptan . . . . .	98°	0,7019 (0°)	1,3854
n-Octan . . . . .	125°	0,7083 (12°)	1,3943
Methylcyclopentan . . . . .	72°	0,7488 (20°)	1,4101 (20°)
Cyclohexan . . . . .	82°	0,7691 (15°)	1,4319 (18°)
Octonaphthen . . . . .	119°	0,7503 (18°)	1,4319
Dodekanaphthen . . . . .	197°	0,8055 (14°)	—
Hexanpetroleum . . . . .	80—110°	0,775 (15°)	1,4387 (24°)
Paraffinbenzin (aus Paraffin + AlCl <sub>3</sub> ) . . . . .	30—200°	0,722 (15°)	1,4000 (20°)
Fractionen			
Kautschukpetroleum etwa 35%	30—120°	0,723 (15°)	1,4218 (20°)
" 41%	120—200°	0,780 (15°)	1,4623 (20°)
Kautschukpetroleum (aus Kautschukterpen) Fractionen			
+ AlCl <sub>3</sub> etwa 18%	30—75°	0,710 (15°)	1,3862 (20°)
" 16%	75—120°	0,775 (15°)	1,4190 (20°)
" 44%	120—200°	0,795 (15°)	1,4511 (20°)
" 22%	200—300°	0,896 (15°)	1,4588 (20°)

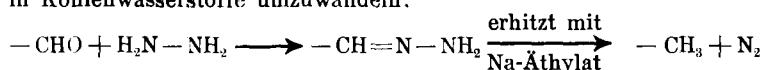
Auch das bei 72° siedende Methylcyclopentan schien aus Hexan entstanden zu sein, was mit den Untersuchungen Aschans<sup>47)</sup> (Einwirkung von AlCl<sub>3</sub> auf Cyclohexan) übereinstimmt. Die höheren Glieder zeigten die Eigenschaften homologer Naphthene; aus dem Hexan-Aluminium gewann ich mit Wasser ein allmählich verharzendes Öl vom Kp. 120—150° mm. Auch n-Pentan ergab höhersiedende Anteile bei der gleichen Reaktion. Die Naphthene selbst werden viel schwerer angegriffen.

Zur Identifizierung der Kohlenwasserstoffe bei diesen Reaktionen kann übrigens die „Anilinpunktsbestimmung“ benutzt werden<sup>48)</sup>. Diese Methode von Chavanne und Simon, abgeändert von Tizard und Marshall, besteht in der Messung der Trübungstemperatur abkühlender heißer Lösungen von 1 Vol. Kohlenwasserstoff und 1 Vol. Anilin. Der Trübungspunkt liegt bei den Paraffinkohlenwasserstoffen bei 70°, bei den Naphthenen zwischen 30 und 50°, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr niedrige Zahlen aufweisen.

Gegenüber den sogenannten Krackprozessen und der pyrogenen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen<sup>49)</sup> hat das obengenannte technische Verfahren den Vorteil der Gewinnung hydrierter Produkte, entsprechend dem Effekt des Berginverfahrens<sup>50)</sup>, bei welchem allerdings eine Apparatur für sehr hohe Wasserstoffdrücke (100 at. und mehr) notwendig ist, was hier fortfällt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man das AlCl<sub>3</sub>-Verfahren mit einem Krackprozeß verbinden kann, was auch schon in Amerika versucht wurde. Ich selbst denke an die Verwendung der Harriesschen Isoprenlampe als analoge „Kracklampe“, wie solche von mir 1913 im Betriebe der Continental Co. in Hannover in großen Abmessungen (etwa 200 l) und kürzlich im Laboratorium von H. Meyer und Alice Hoffmann<sup>51)</sup> mit Erfolg benutzt wurde.

Sehr einschneidend für die Rentabilität eines AlCl<sub>3</sub>-Verfahrens zur Benzingewinnung ist natürlich der Preis des Salzes. Aber wenn man bedenkt, daß AlCl<sub>3</sub> bei einem Molekulargewicht von 133,6 nur 20,2% Al, aber 79,8% Cl enthält, so sieht man, daß es sich hier mehr um eine Chlor- als um eine Aluminiumfrage handelt, was auch bei Regenerationsversuchen beachtet werden muß. Vor dem Kriege war AlCl<sub>3</sub> bei großen Bezügen zu etwa M 1,50 das Kilogramm erhältlich. Heute kostet Aluminium M 26,—; Chlor könnte vielleicht bei elektrolytischer Gewinnung durch den Absatz der Ätznatronlauge bezahlt werden.

Das Studium der Kohlenwasserstoffveredelung erfordert — ich wiederhole es — ein genaues Kennenlernen der wichtigsten Reaktionen zur Identifizierung der einzelnen Individuen. Ich möchte nicht verfehlten, auf den Wert einer noch zu wenig bekannten Reaktion hinzuweisen, welche es ermöglicht, die zuweilen leicht zugänglichen Aldehyde und Ketone über die Hydrazone oder Semicarbazone direkt in Kohlenwasserstoffe umzuwandeln:



<sup>47)</sup> Annalen 324, 12 [1902].

<sup>48)</sup> Chem. Umschau 1919, S. 214; 1921, S. 88.

<sup>49)</sup> Über diese orientierten neuerdings M. Gluud (Ges. Abb. z. Kenntn. d. Kohle II [1917], S. 261 sowie Fischer und Schneider (ibid. III [1918], S. 122).

<sup>50)</sup> Vgl. Bergius, Vortrag, Hauptvers. Stuttgart 1921.

<sup>51)</sup> Monatsh. 37, 681 [1916] „Über Pyrokondensationen“.

Diese von Ludwig Wolff<sup>52)</sup> in Jena 1912 entdeckte Reaktion dürfte noch wertvolle Dienste leisten können.

Sodann bedarf die Mitarbeit an den genannten Aufgaben eine Bekanntschaft mit den wirtschaftlichen Grundlagen aller in Frage kommenden Chemikalien. Ich möchte daher besonders das Erscheinen eines großangelegten „Internationalen Handbuches der Weltwirtschaftschemie“ von Dr. W. A. Dyes<sup>53)</sup> begrüßen.

Wir erfreuen uns hier einer bevorzugten kommerziellen Lage; in Hamburg strömen die Rohstoffe der ganzen Welt zusammen, hier sitzen wir an der Quelle, die uns Hanseatentatkraft wieder erschloß. Ich möchte nun zum Schluß nicht verfehlten, mit freudigen Gefühlen der jungen Hamburgischen Universität zu gedenken. Der akademische Geist, den wir jetzt in Hamburg verspüren, die innigere Verknüpfung von Wirtschaft und Wissenschaft, lassen mich das beste erhoffen für unsere Ziele der Rohstoffveredelung. [A. 154.]

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrungen: H. G. Böcker, Vorsitzender des Direktoriums der Berg. Stahlindustrie zu Remscheid, wurde in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung der Edelstahlerzeugung von der Technischen Hochschule Braunschweig die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen; Frau Curie wurde zum Doctor of Science von der Northwestern University, Evanston Ill., ernannt; Prof. Dr. Knudsen, Kopenhagen, wurde zum korrespondierenden Mitglied der physikalisch-mathematischen Klasse der Preußischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Gestorben ist: Apotheker Th. Haslund, Mitbegründer und später alleiniger Leiter der pharmazeutischen Fabrik Nygaard & Co., Kristiania im Juni, im Alter von 79 Jahren.

## Tagesrundschau.

Griesheim a. M. Am 1. Juli d. J. konnte Heinrich Baum, Chemiker der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron zu Griesheim a. Main, das seltene Fest des 50 jährigen Berufsjubiläums im Dienste der chemischen Industrie feiern.

H. Baum, geboren 1849 zu Groß-Umstadt (Hessen), ein Schüler A. W. Hofmanns, hat in Diensten der Höchster Farwerke in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts auf dem Gebiete der Teerfarbenindustrie (Azofarben) wertvollste Pionierarbeit geleistet. 1877 gelang ihm die Auffindung der Betanaphtholdisulfosäuren R und G. Die aus ihnen dann hergestellten Azofarbstoffe, insbesondere die Höchster Ponceaux, übertrafen die vorhandenen Wollfarbstoffe an Echtheit und Schönheit, verdrängten die Cochenille und eröffneten eine neue Epoche in der Wollfärberei.

Nach Austritt aus den Höchster Farbwerken 1882, war Baum elf Jahre im Ausland (England und Frankreich), wo er vorhandene Betriebe modernisierte und neue Fabrikationen einrichtete.

1903 nach Deutschland zurückgekehrt, widmete Baum seine Dienste dem Chemikalienwerk Griesheim a. Main und trat, als diese Fabrik in den Besitz der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron überging, in die letztgenannte Firma ein, wo er bei ungeschwächter Gesundheit bis heute tätig war.

Möge es ihm, dem alten Vorkämpfer der deutschen Teerfarbenindustrie, der jetzt in den Ruhestand tritt, vergönnt sein, nach dem Zusammenbruch Deutschlands den neuen Aufstieg noch zu erleben.

## Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Rechenvorteile. Schnellrechnen und Rechenkunst. Mit zahlreichen Übungsbeispielen von Ing. Dr. phil. J. Bojko. 739. Bändchen aus Natur und Geisteswelt. B. G. Teubner, Leipzig u. Berlin 1920. kart. M 2,80, geb. M 3,50 + 100% Verl.-Zuschlag

Das Büchlein wird jeder, der viel rechnerisch zu arbeiten hat, mit Nutzen durchstudieren, weil es eine Unmenge Winke und Kniffe enthält, die gegenüber dem rein schulmäßigen Rechnen erhebliche Zeitorsparnis ermöglichen. Da wenig Vorkenntnisse vorausgesetzt werden, ist es namentlich auch zum Studium für die Jugend geeignet.

Scharf. [BB. 197.]

Allgemeine Photochemie. Von J. Plotnikow. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin u. Leipzig 1920. 730 Seiten.

Preis geh. M 140,—, geb. M 150,—

Die deutsche Literatur besaß als Teilband des Ederschen Handbuchs schon ein Lehrbuch der Photochemie und zwar bis zu einem gewissen Grade auch deren allgemeinen Teil. Aber so nützlich sich dieses Buch dem photographischen Chemiker erwiesen hat, so wird es doch an Systematik und an Reichhaltigkeit des Gebotenen von dem schönen Werke Plotnikows weit übertrffen. Andere deutsche Werke über Photochemie sind entweder nur kleinere Lehrbücher und sie können nur zu einer ungefähren Orientierung dienen, oder sie sind, wie Band IX des Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie von Bredig erst im Erscheinen begriffen oder erst zu einem kleinen Teil erschienen, der ihren Reichtum nur ahnen läßt.

Hier aber liegt nun ein abgeschlossener und gelungener Versuch vor, das Gesamtgebiet der Photochemie unter einheitlichen Gesichts-

<sup>52)</sup> Annalen 394, S. 86.

<sup>53)</sup> I. Bd. Wittenberg 1921.