

Über die technische Herstellung und Verwendung hydrierter organischer Verbindungen.

Von Dr. WALTHER SCHRAUTH.

Privatdozent an der Universität Berlin.

(Vorgetragen im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.)

(Eingeg. 22./12. 1921.)

Bekanntlich hat sich seit vielen Jahrzehnten der Steinkohlenteer, wie er in den Gasanstalten und Kokereien als Nebenprodukt abfällt, in der chemischen Industrie als Rohmaterial der Art behauptet, daß eine große Zahl chemischer Industriezweige heute ausschließlich auf die Beschaffung und Verarbeitung von Teer und Teerprodukten angewiesen ist. Es ist nun ganz natürlich, daß diejenigen Länder, welche, wie an erster Stelle Deutschland, eigene Teerdestillationen größten Umfangs besitzen, die durch relativ einfache Operationen aus dem Teer erhältlichen Einzelerivate, wie Benzol, Toluol, Xylol, Carbonsäure, Naphthalin, Anthracen u. a. für die synthetische Herstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln, photographischen Chemikalien, synthetischen Riechstoffen usw. verwandten und auf Grund solcher Verfahren Unternehmungen ins Leben riefen, die einen sehr bedeutenden Zweig auch unseres gesamten Wirtschaftslebens bilden. Da aber die Kohle niemals Monopolgut eines einzelnen Landes sein kann, so ist es weiter ganz selbstverständlich, daß die organisch-chemische Industrie Deutschlands auf die Dauer selbst in friedlichen Zeiten ihre überlegene Stellung dem Auslande gegenüber nicht hätte behaupten können und daß sie dieselbe infolge des Krieges heute größtenteils verloren hat. Jedenfalls müssen wir damit rechnen, daß die Produktion an Gas- und Kokereiteer unter dem Einfluß des Krieges in der ganzen Welt erheblich gestiegen ist, und daß die Herstellung einer großen Anzahl von Zwischenprodukten, die früher aus Deutschland bezogen wurden, nunmehr auch im Auslande selbständig erfolgen kann. Das bedeutet natürlich einen bösen Schlag für unsere Wirtschaftsbilanz, zumal da Deutschland auf so vielen Gebieten wieder vom Auslande vollkommen abhängig ist, und da diese Abhängigkeit gerade durch den Krieg in noch stärkerem Maße fühlbar geworden ist als in den früheren Friedensjahren. Insonderheit trifft dies zu für die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die wie das Erdöl und die daraus herstellbaren Petroleumdestillate Benzin, Leuchtöl, Treiböl, Schmieröl fast ausschließlich aus dem Auslande bezogen werden. Nach der letzten amtlichen Statistik vom Jahre 1913 wurden nach Deutschland eingeführt 745 000 t Leuchtöl für rund 70 Mill. M., 248 000 t Benzin für 57 Mill. M., für 46 Mill. M. Schmieröle und für 3 Mill. M. Gasöle, während die Gesamtausfuhr an deutschen Teererzeugnissen nur 35 Mill. M. und die gesamte deutsche Teererzeugung 1,4 Mill. Tonnen betragen hat.

Erfreulicherweise bestehen nun aber verschiedene Möglichkeiten, gerade aus unseren inländischen Teererzeugnissen für die fehlenden Erdöldestillate mehr oder weniger geeignete Ersatzprodukte zu gewinnen, und wenn man damit auch keineswegs sagen darf, daß Deutschland jemals in der Lage sein wird, auf die Einfuhr von Benzin, Leuchtöl, Schmieröl usw. aus dem Auslande ganz zu verzichten, so ist heute doch immerhin die Möglichkeit gegeben, einen erheblichen Teil dieser Erzeugnisse über das Reservoir der deutschen Kohlenschätze zu decken. Denn einmal liefert die sogenannte Tieftemperaturverkokung, vornehmlich der Braunkohle, erdöhlähnliche Produkte, und zweitens ist es möglich geworden, durch chemische Veränderung der oben erwähnten Steinkohlenteerderivate oder des Steinkohlenteers selbst dem Erdöl verwandte Erzeugnisse synthetisch darzustellen.

Die für den letztgenannten Weg maßgebenden Arbeiten gehen im wesentlichen auf die schon im Jahre 1867 bekannt gewordene Experimentaluntersuchung Berthelots zurück, der Steinkohle mit Jodwasserstoff auf 275° erhitzte und eine Flüssigkeit erhielt, die dem Erdöl sehr ähnlich war. Das Ergebnis war im wesentlichen dadurch erzielt worden, daß die Bestandteile der Steinkohle den im Jodwasserstoff zugeführten Wasserstoff aufgenommen, d. h. einen Hydrogenisierungsprozeß erfahren hatten.

Aus dem Benzol und seinen Homologen waren naphthenartige Kohlenwasserstoffe, das Cyclohexan und seine Homologen entstanden.

Es ist nun ganz selbstverständlich, daß die Not des Krieges, insonderheit die Absperrung Deutschlands von den für die Erdölproduktion in erster Linie in Betracht kommenden Ländern den Gedanken auftauchen ließ, die in diesem Hydrierungsprozeß gegebenen Möglichkeiten technisch nutzbar zu machen, sie weiter auszubauen und zu entwickeln, um so den während des ganzen Krieges schwer empfundenen Mangel an Benzin, Leucht- und Schmierölen nach Möglichkeit zu mildern. Der technische Weg, welcher diesen Veredlungsprozeß als durchführbar erscheinen ließ, war durch die Möglichkeit geboten, auch ohne die Mitwirkung von Jodwasserstoff Teerprodukte mit Wasserstoff chemisch zu vereinigen und so zu hydrierten Verbindungen zu gelangen, die, wie bereits gesagt, in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, sowie nach ihren Eigenschaften mit den Erdölprodukten äußerst nahe verwandt sind. In der Hydrierung des Stein-

kohlenteers ist uns deshalb auch für die Zukunft ein Weg gegeben, die bisher notwendige Einfuhr an Erdöldestillaten ganz wesentlich einzuschränken und uns wenigstens in dieser Beziehung vom Auslande unabhängiger zu machen als bisher.

Für die Hydrierung selbst können nun zwei Wege eingeschlagen werden, indem man entweder das Ausgangsmaterial als solches, also den Rohteer, unter Druck und Hitze mit Wasserstoff behandelt und so zu relativ unreinen Produkten gelangt, die dann durch die auch in der Erdölindustrie benutzten Verfahren zu den entsprechenden Einzelfraktionen Benzin, Leuchtöl, Schmieröl usw. aufgearbeitet werden können. Eine zweite, anscheinend zweckmäßigere Methode verwendet jedoch die Einzelfraktionen dieser Rohteere und gliedert den in Form dieser Produkte relativ rein vorhandenen, chemischen Einzelindividuen Wasserstoff auf katalytischem Wege an. Dieses katalytische Verfahren besitzt dem erstgenannten gegenüber den wesentlichen Vorteil, daß sich die für seine Durchführung notwendigen Druck- und Temperaturverhältnisse in durchaus mäßigen Grenzen bewegen. Während man bei Abwesenheit eines Katalysators, d. h. also in diesem Falle eines Wasserstoffüberträgers, Temperaturen von wenigstens 400° und Drucke von 200 Atm. und mehr benötigt, also Verhältnisse schafft, die auch ohne die Anwesenheit des Wasserstoffes eine weitgehende Zersetzung des Reaktionsmaterials bedingen, arbeitet das katalytische Verfahren bei Temperaturen, die sich meist zwischen 100 und 200° und oft sogar darunter bewegen und unter Druckverhältnissen, die mit etwa 10 bis 15 Atm. in der Regel ihre Höchstgrenze erreicht haben, d. h. unter Bedingungen, die eine weitgehende Erhaltung des molekularen Aufbaues der zur Hydrierung bestimmten Substanzen erwarten lassen.

Aus dem Gesagten ergibt sich also, daß wir den katalytischen Hydrierungsprozeß überall da anwenden werden, wo die Erhaltung des molekularen Aufbaues der zur Hydrierung kommenden Substanzen, d. h. die Bindung der Einzelatome untereinander, erhalten bleiben soll, und daß wir auf die vermittelnde Tätigkeit des Katalysators verzichten werden, wenn es darauf ankommt, den molekularen Aufbau nach Möglichkeit zu zersplittern, große Molekularverbände in kleinere zu zerlegen, d. h. letzten Endes unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff hochsiedende Substanzen in tiefer siedende zu verwandeln. Ein Produkt, das nach dieser letztgenannten Methode gewonnen wird, ist das als Bergin bezeichnete synthetische Benzin, das durch das Konsortium für Kohlenchemie in Mannheim hergestellt werden soll und dessen Herstellungsweise bei weiterer Anwendung auch auf die Kohle selbst die Möglichkeit bietet, Deutschlands gesamte Brennstoff- und Energiewirtschaft auf eine ganz neue Grundlage zu stellen. Vertreter der katalytischen Gruppe sind die Hydrierungsprodukte der Tetralin-Gesellschaft, insbesondere das nach den Angaben von G. Schroeter hergestellte Tetralin¹⁾.

Es erübrigt sich, hier des näheren auf die geschichtliche Entwicklung des Hydrierungsprozesses einzugehen, denn es ist bekannt, daß der Anstoß zu seiner Allgemeinanzwendung durch die zu Anfang dieses Jahrhunderts durchgeführten epochalen Arbeiten von Sabatier und Senderens²⁾ gegeben wurde, welche eine große Anzahl früher undurchführbarer Reduktionsprozesse durch die katalytische Mitwirkung fein verteilter Metalle ermöglichten. Allerdings erfolgten die Versuche der beiden genannten Forscher noch in einer Weise, deren technische Ausgestaltung eine Großproduktion nicht immer gewährleisten dürfte. Die zu hydrierende Substanz wurde in Dampfform gemeinsam mit einem großen Überschuß an Wasserstoff über den aus frisch reduziertem Nickel bestehenden Katalysator geleitet, und das Hydrierungsprodukt selbst aus dem Gasstrom durch Kondensation niedergeschlagen. Mit der gewaltigen Entwicklung der Fetthärtung, welche auf Grund der Arbeiten Normanns³⁾ die Umwandlung flüssiger Glyceride in feste talgartige Fette ermöglicht, sind dann später aber sowohl in chemischer wie in apparativer Hinsicht die Bedingungen festgelegt worden, die auch die großtechnische Durchführung des Hydrierungsprozesses ganz allgemein in sicherer Weise gestatten, wenn sich auch ganz selbstverständlicherweise die dort gegebenen Verhältnisse nicht ohne weiteres auf die Hydrierung insonderheit flüchtiger Stoffe übertragen ließen.

In chemischer Hinsicht erfordert der Hydrierungsprozeß jedoch ganz allgemein drei Komponenten,

- den ungesättigten Rohstoff, welcher mit Wasserstoff in Reaktion zu bringen ist,
- elementaren Wasserstoff und endlich
- den Katalysator, der die Wasserstoffübertragung auf den ungesättigten Rohstoff in möglichst kurzer Zeit erwirken soll.

¹⁾ Vgl. Schroeter, Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen. Liebigs Annalen der Chemie 426, Heft 1/2, D.R.P. 324 861, 324 862 u. 324 863.

²⁾ Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris) 124, 1358, 132, 210, 566 und 1254, ferner Chemiker Zeitung 21, II, 257, 25, I, 301, 817, II, 201.

³⁾ Vgl. D.R.P. 141 029.

Von den vielen Substanzen, die für den letztgenannten Zweck in Frage kommen können, besitzt bekanntlich fein verteiltes und bei hoher Temperatur reduziertes Nickel die am deutlichsten ausgeprägte Eigenschaft, Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich während des Arbeitsvorganges aus dem Nickelpulver und dem zugeführten Wasserstoff zunächst ein sogenanntes Nickelhydrür, das unter Wiederabspaltung des Nickelmetalls mit der ungesättigten Verbindung in Reaktion tritt. Die Herstellung eines wirklich wirksamen Katalysators ist natürlich die erste Bedingung für das Zustandekommen des gesamten Hydrierungsprozesses, und bei einer Durchsicht der heutigen Fachliteratur (Patentliteratur) findet man daher eine Unzahl von Vorschriften und Vorschlägen, die geeignet sein sollen, allen hier auftretenden Anforderungen zu entsprechen.

In der Tat lassen sich auch unzählige brauchbare Katalysatoren herstellen, und gerade die Lösung der Katalysatorfrage bietet eine Fülle von Möglichkeiten, wie man sie nur selten in der chemischen Industrie kennengelernt hat. Denn nicht nur fein verteiltes Nickel als solches, sondern auch Nickeloxidoxyd und besonders Nickelsuboxyd können katalytisch wirksam sein, ferner können diese Grundsubstanzen durch den Zusatz aktivierender Körper in ihrer Wirksamkeit gesteigert werden, und schließlich sind an Stelle der nicht luftbeständigen Metalle und Oxyde auch gewisse Salze, wie die Formiate, Borate usw. verwendbar, die den Vorzug einer bequemen Handhabung auch an der Luft für sich in Anspruch nehmen. All das aber birgt nicht das Kerngeheimnis der Katalysatorherstellung, das in erster Linie in der spezifischen Einstellung zu suchen ist. Denn allein eine spezifische Einstellung ermöglicht es, chemisch reine Produkte zu erzeugen und beispielsweise ein Tetrahydronaphthalin oder Tetralin herzustellen, das höhere oder niedrigere Hydrierungsprodukte nicht enthält, oder ein völlig ketonfreies Cyclohexanol zu erzeugen.

Von nicht geringerer Bedeutung für die Hydrierungstechnik ist dann weiter naturgemäß die Qualität des Wasserstoffes, für dessen Herstellung heute verschiedene technische Verfahren zur Verfügung stehen. Gern bevorzugt wurde besonders zu früheren Zeiten der auf elektrolytischem Wege gewonnene Wasserstoff, weil er seiner großen Reinheit halber bei der Durchführung des Hydrierungsprozesses die geringsten, man kann sogar sagen, überhaupt keine Schwierigkeiten bietet. Aber der Betrieb einer Hydrierungsanlage auf der Basis des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffes ist auch dann ungeheuer kostspielig, wenn die gleichzeitig gewonnenen Nebenprodukte, Sauerstoff oder Chlor, verwendet werden können. Auch bei einer gewissen Größe der Anlage fängt der Hydrierungsbetrieb erst an, überhaupt wirtschaftlich zu werden, und es ist nicht nur lediglich Spekulation, wenn die bekannten Unternehmungen, wie die Germaniawerke in Emmerich, die Bremen-Besigheimer Ölfabriken u. a. Anlagen erstellt haben, deren Gesamtproduktion an Hartfett 1000 t pro Woche übersteigt, oder wenn die Anlagen der Tetralin-Gesellschaft auf eine Tagesleistung von über 100 t Hydrierungsprodukte eingestellt sind.

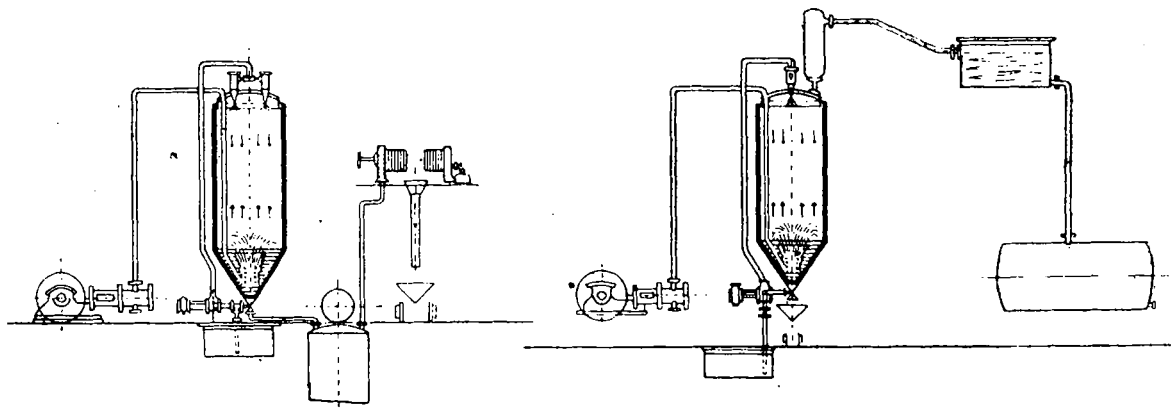
Für die Auswahl des für den Hydrierungsbetrieb in Betracht kommenden Wasserstoff-Herstellungsvorganges ist aber die Reinheit des erzeugten Gases von entscheidender Bedeutung. Insonderheit ein etwaiger Gehalt an Kohlenoxyd, das unter allen Umständen ein schweres Katalysatorgift ist, oder das Vorhandensein schwefelhaltiger Verunreinigungen werden den Hydrierungsprozeß niemals glatt vonstatten gehen lassen. Es ist deshalb selbstverständlich, daß die bisher bekanntgewordenen Herstellungsverfahren dementsprechend qualitative Unterschiede aufweisen und auch bei hohem Gehalt an Reinwasserstoff nicht immer für den Hydrierungsprozeß geeignet sind. Ein in bezug auf seinen Reinheitsgrad ausgezeichneter Wasserstoff wird aber nach einem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeiteten Verfahren erhalten, das auf der katalytischen Umsetzung von Wassergas mit Wasserdampf beruht⁴⁾. Das im Wassergas neben Wasserstoff enthaltene Kohlenoxyd wird bei diesem Arbeitsprozeß durch den im Wasserdampf gebundenen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydiert, so daß sich endgültig ein Mischgas aus 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Kohlensäure ergibt, das von letzterer auf mechanischem Wege durch Auswaschen mit Wasser unter Druck befreit wird. Eine derartige Wasserstoffanlage erfordert aber, wie noch später gezeigt wird, sehr umfangreiche Apparaturen, deren Wirtschaftlichkeit erst mit einer Leistung von mindestens 30000 cbm täglich gewährleistet sein dürfte.

Es ist selbstverständlich, daß ebenso wie der Katalysator und der Wasserstoff auch die für die Hydrierung bestimmten Rohstoffe einen fast ungewöhnlich hohen Reinheitsgrad besitzen müssen, damit auch hier der katalytische Prozeß nicht etwa durch Verunreinigungen ge-

stört wird, die ebenfalls als Kontaktgifte wirken können. Bei der Hydrierung von Steinkohlenteerdestillaten z. B. wirken als Kontaktgifte die in diesen stets vorhandenen schwefelhaltigen Körper, bei der Fetthärtung stören im besonderen die Schleim- und Eiweißstoffe, welche in Ölen geringerer Herkunft oft in relativ großen Mengen vorhanden sind und unter allen Umständen entfernt werden müssen, wenn der Kontaktprozeß störungslos verlaufen soll. Infolgedessen müssen alle zur Hydrierung gehenden Rohprodukte einer Vorreinigung unterworfen werden, bei welcher je nach der Art der vorhandenen Verunreinigung Laugen oder Säuren, schwefelbindende Substanzen, wie fein verteilte Metalle und Metallverbindungen oder auch nur Bleicherden u. dgl. zur Anwendung gelangen.

Sind die Rohstoffe aber genügend rein, ist der Wasserstoff insonderheit kohlenoxydfrei, und der Katalysator den besonderen Verhältnissen entsprechend eingestellt, so ist auch großtechnisch jeder nur denkbare Hydrierungsprozeß durchführbar, und Reduktionsprozesse, die unter anderen Bedingungen nur schwer erreichbar erscheinen, verlaufen namentlich dann überraschend glatt, wenn sie in einem Medium zur Durchführung gelangen, das, wie die Hydrierungsprodukte selbst (Tetralin), katalytische Giftstoffe nicht mehr enthält.

In apparativer Beziehung ist naturgemäß auf den Charakter der endgültigen Fertigprodukte Rücksicht zu nehmen, und man unter-



scheidet demnach zweckmäßig zwischen den Hydrierungsverfahren für nichtflüchtige und denjenigen für flüchtige Endstoffe. Die nebenstehende schematische Darstellung läßt jedoch erkennen, daß der in einem Autoklaven durchgeführte Hydrierungsprozeß in beiden Fällen identisch sein kann, und daß lediglich die nachfolgende Abtrennung des Katalysators von dem fertigen Hydrierungsprodukt in verschiedener Weise gehandhabt wird. Während bei der Fetthärtung das endgültig gebildete Hartfett aus dem Autoklaven nach Passieren eines Montejus zur Filterpresse gelangt, die die Trennung von Katalysator und Hydrierungsprodukt durchführt, ist es nach der Hydrierung flüchtiger Stoffe möglich, das Fertigprodukt durch einen Destillationsprozeß von dem Katalysator zu trennen. Während bei der Fetthärtung stets die erneute Beschickung der Apparatur mit den notwendigen Katalysatormengen erforderlich ist, verbleibt in letzterem Falle der Katalysator im Autoklaven selbst und kann hier oft bis zu 50mal und mehr für die Hydrierung neuer Chargen verwendet werden.

Unter den Hydrierungsprodukten selbst sind nun besonders diejenigen hervorzuheben, die wie die hydrierten Naphthaline, das Tetralin und das Dekalin, die hydrierten Phenole, das Hexalin und Methylhexalin, die Tetrahydro- und Hexahydrobenzole, sowie die durch Hydrierung des Acetons oder Methyläthylketons gewonnenen Alkohole, für den Großverbrauch in Betracht kommen, obwohl auch andere Produkte, beispielsweise hydrierte Alkaloide u. dgl. auch heute schon speziell für die Arzneimittelsynthese eine nicht zu bestreitende Bedeutung besitzen.

Tetralin ist die abgekürzte Bezeichnung für Tetrahydronaphthalin, ein Name, der bereits darauf hindeutet, daß das Produkt durch die Anlagerung von Wasserstoff an Naphthalin entstanden ist. Im allgemeinen darf man annehmen, daß die in Deutschland erhaltenen Steinkohlenteere bis zu 5% Naphthalin enthalten, so daß sich die Naphthalinproduktion Deutschlands für 1913 auf theoretisch 70000 t berechnen ließe. Durch den Verlust des Saarreviers, den voraussichtlichen Produktionsausfall Oberschlesiens und andere, nur schwer durchsichtige Verhältnisse stehen augenblicklich jedoch kaum mehr als etwa 35000 t zur Verfügung. Etwa 10–15000 t dieses Naphthalins werden nun von der chemischen Großindustrie speziell zur Herstellung von Farbstoffen beansprucht, ein kleiner Teil findet Verwendung für die Rußfabrikation und die Insektenvertilgung, so daß für die Herstellung hydrierter Naphthaline heute nur jährlich etwa 20–25000 t zur Verfügung bleiben. Infolge der katalytischen Anlagerung von Wasserstoff geht das Naphthalin in den flüssigen Aggregatzustand über, verliert den typischen Naphthalingeruch und verändert durchgreifend seine gesamten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff, gleich etwa 400 cbm pro Tonne, liefert das eigentliche Tetralin, die Anlagerung von 10 Atomen, gleich etwa 900–1000 cbm pro Tonne, das spezifisch leichtere Dekalin. Dieses letztgenannte Dekalin zeigt nun, da eine weitere Wasserstoffaufnahme nicht

⁴⁾ Vgl. D.R.P. 279582 und 293585.

möglich ist, einen vollkommen gesättigten Charakter und hat damit all die Eigenschaften angenommen, die wir von einem analog zusammengesetzten Erdölkohlenwasserstoff erwarten dürfen. Es siedet bei etwa 190° und zeigt im großen und ganzen die physikalischen Konstanten, die auch den gleichsiedenden Erdölkohlenwasserstoffen zu eigen sind. Infolgedessen ist es auch als Leuchtöl in jeder Beziehung brauchbar und brennt, namentlich bei genügender Luftzufuhr in Petroleumlampen mit flacher Stifflandscheibe auf dem Rundbrenner ganz ausgezeichnet. Abgesehen davon kann es im großen und ganzen aber auch da verwendet werden, wo das gewöhnliche Tetralin seinen Eigenschaften entsprechend brauchbar ist, d. h. überall da, wo, wie beispielsweise in der Lackindustrie, höher siedende Lösungsmittel mit Erfolg verwendet werden.

Das Tetralin selbst wird ebenfalls insonderheit als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lack- und Firnisindustrie, sowie zum Lösen von Wachsen, Paraffin, Ölen, Harzen, Gummi usw. verwendet. Siedegrenzen, Flammpunkt und spezifisches Gewicht weichen allerdings etwas ab von den gleichen Daten der bisher in der Lackindustrie üblichen Lösungsmittel, so daß auch die Verdunstungsdauer der Produkte größer ist als die bisher gewohnte. Das Tetralin verdunstet jedoch schneller, als nach dem hohen Siedepunkte anzunehmen wäre, und aus umfangreichen Arbeiten, die vornehmlich in den letzten Jahrgängen der Farbenzeitung erschienen sind⁵⁾, geht sogar hervor, daß die Gesamttrockendauer tetralinhaltiger Lacke nicht größer ist als die der Terpentinöllacke. Lediglich für Spezialfälle, in denen ein besonders rasches Anziehen erwünscht ist, oder bei der Herstellung von Wachspasten (Schuhcremes), die schnell glanzgebend aufzutrocknen müssen, empfiehlt es sich, gleichzeitig mit dem Tetralin auch leichter flüchtige Lösungsmittel, wie Benzin u. dgl., in Anwendung zu bringen.

Beachtenswert ist nun aber, daß das Lösungsvermögen der beiden hydrierten Naphthaline für die verschiedenartigsten Lackgrundstoffe keineswegs übereinstimmt. Im allgemeinen lösen sich im Tetralin diejenigen Stoffe, welche auch in anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und Solventnaphtha, löslich sind, während das Dekalin die Lösungseigenschaften des Schwerbenzins aufweist, so daß man mit ihrer Verwendung, je nach Wunsch, alle die Eigenschaften reproduzieren kann, die man einmal mit der Verwendung von Solventnaphtha, einmal mit derjenigen des Schwerbenzins erwirken will, nur daß diese Eigenschaften den physikalischen Konstanten entsprechend modifiziert erscheinen. Auch das chemische Verhalten der beiden Lösungsmittel zeigt den gleichen Unterschied, indem sich beispielsweise bei der bekannten Dracorubinprobe das Tetralin wie das Benzol, das Dekalin dagegen wie Benzin verhält, indem das Tetralin die normalen Reaktionen der Benzolhomologen zeigt, das Dekalin die Unangreifbarkeit des Benzins besitzt.

Dieses dem Benzol analoge Verhalten des Tetralins bietet nun aber darüber hinaus die Möglichkeit, dasselbe auch für motorische Zwecke nutzbar zu machen. Bekanntlich treten neuerdings wieder die Bestrebungen in den Vordergrund, den Motorenbetrieb mit der Verwendung höher siedender Kraftstoffe durch Erhöhung der Kompressionsverhältnisse wirtschaftlicher zu gestalten, nachdem sich eine technische Möglichkeit für die Herabsetzung der Temperatur im Verbrennungsraum selbst ergeben hat. Bei den Erdölkohlenwasserstoffen erhöht sich nun aber mit der höheren Kompression auch die Neigung zur Selbstentzündung, die mit dem Anwachsen des spezifischen Gewichtes, d. h. mit einer Erhöhung der Siedegrenzen und des Flammpunktes immer deutlicher in Erscheinung tritt. Das Petroleum beispielsweise als typischer Vertreter eines schweren, hochsiedenden Kraftstoffes zeigt bei höheren Temperaturen und Kompressionen bereits so gefährliche Selbstzündungen, daß es von vornherein für die Verwendung in den kommenden, hochkomprimierenden Motoren nicht mehr brauchbar erscheint.

Bemerkenswerterweise zeigt es sich nun, daß das Tetralin im Gegensatz zu den hochsiedenden Erdölkohlenwasserstoffen Eigenschaften besitzt, die es für den hier gedachten Betrieb als besonders geeignet erscheinen lassen, so daß es, seiner Eigenart entsprechend, als der Kraftstoff gerade dieses Motortyps bevorzugt in Betracht kommen muß. Es läßt sich ohne Selbstzündung sehr stark komprimieren, besitzt einen hohen Energiegehalt und verbrennt namentlich bei Anwesenheit geringer Wassermengen restlos und ohne jede Störung im Vergaser. Die heute gebräuchlichen Automobil- und Flugzeugmotoren sind jedoch auf einen so hochwertigen Kraftstoff, wie er im Tetralin vorliegt, noch nicht eingestellt. Aber es gelingt leicht, das Tetralin auch schon heute in den vorhandenen Motortypen, die auf den Betrieb mit Leichtbenzin und -benzol eingerichtet sind, verwendbar zu machen, wenn man es im Gemisch mit leichter siedenden Bestandteilen verwendet, die das leichte Anspringen des Motors und seine Regulierfähigkeit sichern. Durch den Zusatz solcher Stoffe wird auch das spezifische Gewicht des Tetralins herabgesetzt und bei entsprechender Zusammensetzung des Zusatzstoffes auf ein Maß gebracht, das dem des Benzols entsprechen kann, so daß irgendwelche Änderungen an den Vergaservorrichtungen — Schwimmer oder Düse — nicht erforderlich sind.

Eine Mischung aus 50 Teilen Benzol, 25 Teilen Spiritus und 25 Teilen Tetralin, die unlängst unter dem Namen Reichskraftstoff (Tetralit-

benzol) dem Handel übergeben wurde, hat sich in allen Motortypen heute bereits ausgezeichnet bewährt, zumal da das im Spiritus physikalisch und chemisch gebundene Wasser nach dem oben Gesagten den Verbrennungsvorgang äußerst günstig beeinflusst. Die Verbrennung ist rußfrei und restlos, Vergaserstörungen werden nicht beobachtet: vor allem aber ergibt der Reichskraftstoff in Anbetracht der Eigenart seiner Verbrennung gegenüber Benzin eine kilometrische Mehrleistung von rund 65%, so daß die jährlich zur Verfügung stehenden rund 100000 t Reichskraftstoff die Einfuhr etwa der gleichen Menge Benzin ersparen müssen, obwohl das bisher daneben zur Verfügung stehende Benzol im Reichskraftstoff selbst verarbeitet wird⁶⁾.

Den Chemikern müßten nun vor allem aber die Anwendungsformen des Tetralins interessieren, die sich im Verfolg chemischer Eingriffe ergeben. Denn das Tetralin ist als ein Benzolderivat ganz selbstverständlich einer großen Anzahl von Umwandlungsreaktionen ebenso zugänglich, wie das ihm in struktureller Beziehung nahe verwandte Xylol. Es ist deshalb selbstverständlich, daß es für die Farbstoffindustrie, die Arzneimittelsynthese, die Riechstoffindustrie, die Herstellung von Sprengstoffen, kurz gesagt, für eine große Anzahl chemischer Prozesse ein wertvolles Rohmaterial bildet, das auch in der chemisch-synthetischen Großindustrie mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Die grundlegenden Arbeiten sind auch hier, wie bekannt, von Schroeter selbst durchgeführt, der unlängst über seine Ergebnisse berichtet hat. Hier hervorzuheben bleibt jedoch, daß das Tetralin unter Umständen auch zur Herstellung von Schmierölen geeignet ist, da die Kondensation mit einer großen Anzahl organischer Substanzen ebenso wie die Polymerisation des Tetralins selbst zu öligen Produkten führt, die teilweise eine sehr bedeutende Viskosität und Kältebeständigkeit besitzen. Schroeter hat die äußerst interessante Feststellung gemacht, daß der Hauptanteil dieser Öle aus Oktohydroanthracen und Oktohydrophenanthren besteht, daß die viskosen Öle also unter dem Einfluß des Kondensationsmittels durch Ringschiebung zwischen den einzelnen Molekülen entstehen⁷⁾. Ob diese Öle allerdings für den Großverbrauch geeignet sind, erscheint mit Rücksicht auf ihre nicht immer befriedigenden Eigenschaften zunächst noch zweifelhaft.

Unter den Derivaten des Tetralins selbst könnte eine große technische Bedeutung aber vielleicht das tetralinsulfosaure Natron gewinnen, das in wässriger Lösung im wesentlichen wohl infolge seines großen Molekulargewichtes bereits einen seifenähnlichen Charakter besitzt. Die wässrigen Lösungen schäumen lediglich gut und besitzen, wie die Seife selbst, die Fähigkeit, sonst in Wasser unlösliche Substanzen in gewissen Grenzen in Lösung oder Emulsion zu bringen. Es ist daher außerordentlich naheliegend, das tetralinsulfosaure Natron, an dessen Stelle im übrigen auch die sulfosauren Salze anderer Hydrierungsprodukte Verwendung finden können, als Füll- oder Streckungsmittel in der Seifenindustrie zu verwenden. Als Effekt tritt alsdann stets eine Erhöhung der Schaumkraft in Erscheinung, da die in Wasser gelösten sulfosauren Salze ein vorzügliches Emulsionsmittel für die schäumegebenden sauren fettsauren Salze darstellen.

Und damit ist nun ein Industriezweig erwähnt, der auch zwei andere, relativ leicht herstellbare Hydrierungsprodukte, nämlich das Hexalin und das Methylhexalin, in großem Ausmaße aufzunehmen vermag⁸⁾. Das Hexalin ist identisch mit dem Cyclohexanol und wird durch Hydrierung des kristallisierten Phenols gewonnen, das Methylhexalin stellt ein Gemisch der drei isomeren Methyl-derivate dar, das durch Hydrierung technischen Rohkresols erhalten wird. Der Geruch beider Produkte ist äußerst angenehm, menthol- oder kampherartig. Beide besitzen flüssigen Aggregatzustand und sind selbstverständlich nicht mehr alkalilöslich, indem sie die Eigenschaften höher molekularer Alkohole angenommen haben, wie sie etwa dem Amylalkohol oder den niederen Wachsalkoholen zu eigen sind. Höher molekulare Alkohole zeigen nun bekanntlich ganz allgemein die Fähigkeit, mit den Seifen gewöhnlicher Fettsäuren Lösungsgemische zu bilden, die ihrerseits wieder ein Lösungs- und Emulsionsvermögen besitzen, das eine Unzahl technischer Effekte herbeizuführen gestattet. Die sogenannten Hexalinseifen, d. h. Kompositionen aus Fettseifen und hydrierten Phenolen, müssen deshalb ein Emulgierungsvermögen besitzen, wie es auch bei den geschicktest zusammengesetzten gewöhnlichen Seifen kaum festzustellen und wie es auch mit den Sulfurierungsprodukten des Ricinusöles, den Türkischrotölen, nur annähernd zu erreichen ist. Die genannten Produkte erscheinen deshalb be-rufen, auf vielen technischen Gebieten die Ricinusseifen oder die Türkischrotöle zu ersetzen, indem es beispielsweise möglich ist, mit ganz geringen Mengen dieser Stoffe überraschend große Mengen von fetten Ölen oder Mineralöledestillaten in Wasser zu emulgieren und mit zunehmender Konzentration der Seifenlösung sogar vollkommen in Lösung zu bringen (Bohröle)⁹⁾. Auch Eiweißlösungen, wie etwa Kuh-

⁵⁾ Vgl. Schrauth und von Keußler: Über hydrierte Verbindungen und ihre Verwendung als Kraftstoff. Auto-Technik 1921, Nr. 13, S. 7; ferner Schrauth: Reichskraftstoff-Fahrtergebnisse. Auto-Technik 1921, Nr. 18, S. 16.

⁶⁾ Vgl. Chem. Ztg. 44, 758.

⁷⁾ Vgl. Schrauth, Über hydrierte Phenole und ihre Verwendung in der Seifenindustrie. Ztschr. d. D. Öl- und Fettindustrie 1921, S. 129. — Hueter, Hexalin und Methylhexalin, zwei neue Grundstoffe für Spezialseifen. Dieselbe Ztschr. 1921, S. 534.

⁸⁾ D. R. P. 332909. — D. R. P. Anm. F. 44380. IV. 23 c. Verfahren zur Herstellung von Lösungs- und Emulgierungsmitteln für Fettstoffe aller Art, Mineralöle u. dgl.

⁹⁾ Vgl. Vollmann, Farbenzeitung 1919, Heft 47; Schrauth und Hueter, Farbenzeitung 1919, Heft 13; Andés, ebendort 1920, Heft 43; Walz, ebendort 1920, Heft 50 u. a. m.

milch, werden durch den Zusatz dieser Seifen völlig klar, Serum und Blut verlieren in Verbindung mit ihnen ihr Koagulervermögen, und es ist demnach außer allem Zweifel, daß Seifenpräparate, welche einen mehr oder weniger großen Gehalt an hydrierten Phenolen aufweisen, in Übereinstimmung mit den modernen Anschauungen über den Mechanismus der Waschwirkung ein Waschvermögen besitzen müssen, das allen bisher im Markte befindlichen Seifenpräparaten weit überlegen ist. Dabei bietet die Herstellung von flüssigen und festen Seifen ebensowenig Schwierigkeiten wie die Herstellung von Schmierseifen, die auf der Basis der verschiedenartigsten Fettansätze möglich ist. Die erhaltenen Produkte sind in Wasser klar löslich und schäumen ohne Ausnahme ganz ausgezeichnet.

Wie die Hexalinseifen aber befähigt sind, Mineralöle u. dgl. zu wasserklaren Lösungen aufzulösen, so ist selbstverständlich auch derselbe Effekt erreichbar, wenn man an Stelle von Mineralöl dünnflüssigere Kohlenwasserstoffe oder gechlorte Kohlenwasserstoffe u. dgl. verwendet. Es besteht daher die Möglichkeit, flüssigen oder festen Hexalinseifen relativ große Mengen solcher Kohlenwasserstoffe einzuverleiben, ohne daß bei der Verdünnung mit Wasser merkbare Trübungen in Erscheinung treten. Geht man allerdings über ein gewisses, aber doch ungewöhnliches Maß des Zusatzes hinaus, so erhält man selbstverständlich in wässriger Verdünnung Emulsionen, die aber nicht minder wirksam sind als die wasserklaren Lösungen und auch bei tagelangem Aufbewahren die emulgierten Kohlenwasserstoffe in der Regel nicht absetzen. Auch Tetralin und Dekalin, oder die benzinartigen Hydrierungsprodukte des Benzols, Toluols, Xylois, lassen sich in ähnlicher Weise mit Seifenkörpern in Verbindung bringen, so daß die Hexalinseifen ein Mittel darstellen, das noch immer erfolglos bearbeitete Problem der sogenannten Benzinseifen einer überraschend leichten Lösung entgegenzuführen. Welch große Bedeutung diese Seifen, ganz abgesehen von den gewöhnlichen Anwendungszwecken, speziell für die Textilindustrie besitzen können, geht daraus hervor, daß beispielsweise mit reinem Mineralöl geschmolzene Textilwaren bei der Behandlung mit Hexalinseifen ein in jeder Beziehung einwandfreies Fabrikat ergeben haben. Darüber hinaus werden diese Produkte aber auch in den Wollwäschereien ein großes Absatzgebiet finden und mit Erfolg auch in der chemisch-technischen Industrie, d. h. bei der Herstellung von Putz-, Appretur- und Lederpräparaten verwendet werden können.

Ein weiteres großes Verwendungsgebiet für die hydrierten Phenole ist aber auch in der Lackindustrie gegeben, indem diese Produkte selbst oder ihre Ester geeignet sind, die entsprechenden Amylprodukte weitgehend zu ersetzen¹⁰⁾. Speziell das Hexalinacetat ist in vorzüglicher Weise für die Herstellung von Zaponlacken geeignet¹¹⁾, indem es auch nach längerer Lagerung unzerfällt und praktisch farblos für die üblichen Wollkonzentrationen ein durchaus befriedigendes Lösungsvermögen besitzt. Infolge seines höheren Siedepunktes ist allerdings seine Verdunstungsgeschwindigkeit eine geringere als die des Amylacetates, doch kann dieselbe, durch entsprechende Zusatzlösungsmittel, wie beispielsweise Aceton u. a., oft wesentlich verkürzt werden. Zaponlacke, die mit Hilfe des Hexalinacetates hergestellt sind, hinterlassen beim Eindunsten einen klaren, festen Film, der zu keinerlei Beanstandung Veranlassung gibt. Unter Umständen störend könnte lediglich die Tatsache wirken, daß die Viskosität der Wollösungen bei Anwendung des Hexalinesters allein diejenige gleichprozentiger Lösungen in Amylacetat weit übertrifft. Aber auch hier läßt sich selbstverständlich durch geschickte Auswahl der Zusatzlösungsmittel unendlich viel variieren, sofern nicht diese Viskosität der Wollösungen, wie beispielsweise in der Kunstlederfabrikation, von besonderem Vorteil ist. Wichtig ist es dann weiter, daß die hydrierten Phenole oder ihre Ester zur Lösung auch solcher Harze befähigt sind, die wie beispielsweise die Kopale und Kunstharze d. h. Bakelite u. dgl., mit den üblichen Lösungsmitteln nur schwer oder gar nicht in Lösung zu bringen sind¹²⁾. Ihr Lösungsvermögen für Metallresinate und andere Trockenmittel macht sie dann ferner für die Herstellung flüssiger Sikkative geeignet, und nicht uninteressant ist es schließlich, daß diese Produkte neben Nitrocellulose auch Gummi zu lösen vermögen, also zur Herstellung auch von gemischten Gummi-Woll Lacklösungen dienen können¹³⁾.

Aber auch durch chemische Umwandlung des Hexalins lassen sich Produkte erhalten, die unter gewissen Voraussetzungen ebenfalls eine nicht geringe technische Bedeutung gewinnen können. Durch einen sachgemäß geleiteten Polymerisationsprozeß gelangt man nämlich zu hoch viskosen Produkten mit entweder 18 oder 24 Kohlenstoffatomen, die noch immer den Charakter eines Alkohols besitzen, aber auf Grund ihrer Molekulargröße den Wachsalkoholen und in erster Linie den Wollfettalkoholen außerordentlich nahe stehen. Die Wollfettalkohole bilden nun aber bekanntlich ein Material, das vielfacher Anwendung fähig, namentlich in letzter Zeit immer größere Bedeutung gewinnt, und es ist daher selbstverständlich, daß auch diese Polymerisationsprodukte des Hexalins überall da zur Anwendung kommen können, wo, wie beispielsweise in der Mineralöl- oder Seifenindustrie, die Wollfettalkohole besondere Effekte auszulösen vermögen.

Durch Oxydation des Hexalins gelangt man weiter zum Cyclo-

hexanon und darüber hinaus zur Adipinsäure, welche auf Grund ihrer völligen Ungiftigkeit in ganz ausgezeichneter Weise überall da Verwendung finden kann, wo bisher, wie beispielsweise bei der Herstellung von Backpulvern, brausenden Salzen u. dgl., die Weinsäure bevorzugt wurde. Die Adipinsäure besitzt hier den Vorteil, daß ihre Mischungen mit Alkalicarbonaten im Gegensatz zu den entsprechenden Weinsäuremischungen nicht hygroskopisch sind, so daß Zersetzungen, wie sie speziell bei den in üblicher Weise hergestellten Backpulvern, Brausesalzen und anderen medikamentösen Zubereitungen in der Regel beobachtet werden, bei der Anwendung der Adipinsäure an Stelle der Weinsäure nicht auftreten können. Daneben bilden die Ester der Adipinsäure ganz ausgezeichnete Weichmachungsmittel für die Filmindustrie, können außerdem aber auch in der Parfümerie als Fixiermittel für Riechstoffe u. dgl. Verwendung finden.

Die leicht durchführbare Abspaltung von Wasser aus dem Molekül des Cyclohexanols führt dann zum Cyclohexen oder Tetrahydrobenzol, einem Kohlenwasserstoff, der um etwa 80° tiefer als das Ausgangsmaterial bereits bei 83–84° siedet. Abgesehen von seinem Werte für chemisch-synthetische Arbeiten ist dieser Körper speziell für den Motorenbetrieb ganz ausgezeichnet verwendbar, weil er, seinem chemischen Aufbau entsprechend, besser noch als sein Ausgangsmaterial dem Verbrennungsvorgang in einer besonders günstigen Weise zugänglich ist. Seine höheren Homologen, die Methyl- und Dimethylcyclohexene, sind zudem in besonderer Weise auch für Lösungszwecke geeignet, weil sie als solche ganz außergewöhnliche Fähigkeiten besitzen. Die Hydrierung auch der höher molekularen Phenole und der weitere Abbau der so erhaltenen Cyclohexanole zu Cyclohexenen ergibt jedenfalls eine Fülle von Möglichkeiten, um auch speziell den bei der Tieftemperaturverkokung der Braunkohle anfallenden, heute noch als lästig empfundenen Urteerphenolen im Laufe der Zeit den Charakter eines wertvollen Rohproduktes zu geben.

Eine ähnliche Bedeutung wie die Cyclohexene haben selbstverständlich auch die Cyclohexane, welche durch Hydrierung des Benzols und seiner Homologen, d. h. vornehmlich des Toluols und Xylois, erhalten werden. Das Cyclohexan selbst läßt sich allerdings nicht ohne weiteres durch direkte Hydrierung des Benzols erhalten, weil dasselbe nur schwer von den letzten Spuren des im katalytischen Prozeß giftig wirkenden Thiophens zu trennen ist. Auch ist das Ende der Reaktion in diesem Falle nicht leicht zu erkennen, weil Benzol und Cyclohexan ungefähr den gleichen Siedepunkt besitzen. Durch Hydrierung des eben erwähnten Cyclohexens gelangt man aber leicht zu einem Hexan, das unter Garantie benzolfrei ist. Die Hydrierung des Toluols ist weniger schwierig, so daß das Hexahydro-toluol als ein relativ leicht zugängliches Produkt an all den Stellen zur Verwendung kommen kann, wo man in der Technik einen noch leicht flüchtigen, benzinartigen Kohlenwasserstoff benötigt. Als Abnehmer kommen deshalb vornehmlich die Benzinwäschereien in Betracht, welche das Produkt bei angemessenen Preisen gern verwenden, weil seine einheitliche Zusammensetzung die in diesen Betrieben bestehenden Gefahren weitgehend herabsetzt. Auch das aus dem Xylol leicht erhaltliche Dimethylcyclohexan kann für ähnliche Zwecke, aber auch schon überall da verwendet werden, wo, wie in der Lackindustrie, die dem eigentlichen Leichtbenzin folgenden Fraktionen gesucht sind. Ob die Gestehungskosten allerdings eine solche Anwendungsform zulassen, hängt in erster Linie von dem jeweiligen Stande des Dollarkurses ab, doch würde man ein relativ billiges Schwerbenzin neben dem Dekalin, durch Hydrierung der Solventnaphtha erhalten, die dem katalytischen Prozeß vorläufig aber noch erhebliche Schwierigkeiten entgegengesetzt, weil sich die in ihr enthaltenen katalytischen Giftstoffe in einfacher Weise anscheinend nicht entfernen lassen.

Daß schließlich auch das Anthracen und das Phenanthren relativ schnell und leicht in die entsprechenden Oktohydroderivate überzuführen sind, soll nur nebenbei erwähnt werden, da dieselben der vorhandenen Menge und ihrem Charakter nach vornehmlich wohl für chemisch-synthetische Zwecke und weniger für den hier stets betonten Großverbrauch in Frage kommen.

Neben den Destillaten des Steinkohlenteers sind aber selbstverständlich auch die analogen Produkte des Braunkohlenteers, wenn auch nicht immer in gleich eleganter Weise, und schließlich auch die ketonartigen Erzeugnisse der Holzverkokung zu wertvollen Endstoffen hydrierbar. Speziell der durch Hydrierung des Acetons leicht zugänglich gewordene Isopropylalkohol kann in vielen Fällen Verwendung finden, wo man bisher den gewöhnlichen Weingeist zu benutzen gewohnt war. Den jeweiligen Konjunkturverhältnissen entsprechend wird er daher mehr oder weniger verwandt in der Medizin, für desinfizierende Waschungen, sowie bei der Herstellung kosmetischer und hygienischer Präparate. Auch die Seifenindustrie hat ihn beispielsweise bei der Fabrikation von Transparentseifen, Riechstoffkompositionen u. dgl. gern aufgenommen und spez. auch überall da verarbeitet, wo seine, dem Äthylalkohol um ein Vielfaches überlegene Desinfektionskraft¹⁴⁾ besondere Effekte erwarten läßt. Mit Isopropylalkohol gearbeitete Spiritusseifenpräparate werden jedenfalls mit Vorteil überall da verwendet, wo, wie in der Praxis des Landarztes, der Hebamme, auf Reisen u. dgl. eine schnelle, aber doch weitgehende Desinfektion erwünscht ist. Wichtig ist es dabei, zu betonen, daß bei seiner Anwendung Schädigungen in gesundheitlicher Beziehung nicht zu beob-

¹⁰⁾ Vgl. Schrauth, Farbenzeitung, 1920, S. 647.

¹¹⁾ D. R. P. 251351.

¹²⁾ D. R. P. Anm. Sch. 54359 IV./22h. und Sch. 54789 IV. 22h.

¹³⁾ Vgl. Dittmar, Chem. Ztg. 45, S. 819/20.

¹⁴⁾ Vgl. Croner, Lehrbuch der Desinfektion. Leipzig 1913. S. 542.

achten sind, da sich seine Giftwirkung nach vorliegenden Untersuchungen von derjenigen des Äthylalkohols nicht oder nicht wesentlich unterscheidet¹⁵⁾.

Das aus dem Methyläthylketon dargestellte Methyläthylcarbinol leitet, seinen Eigenschaften entsprechend, selbstverständlich schon zu den leichter siedenden Fuselölen über und ist daher, sowohl an Stelle des technischen Amylalkohols, als auch spez. in Form seines Acetates überall da verwendbar, wo, wie bei der Herstellung von Tauchlacken, eine größere Flüchtigkeit des angewandten Lösungsmittels Vorbedingung ist. Daß sich auch die Isopropylester für die gleichen oder ähnliche Zwecke eignen, mag nebenbei ebenfalls hervorgehoben werden.

Aber nun zurück zur Technik des Hydrierungsprozesses selbst. Denn es ist vielleicht von größerem Interesse, zum Schluß noch die technischen Einrichtungen kennenzulernen, mit denen dieser Prozeß ganz allgemein zur Durchführung gelangt.

Die eigentliche Hydrierungsapparatur besteht, wie schon oben gesagt, im wesentlichen aus druckfesten Autoklaven. Durch entsprechende Rühr- oder Umpumpvorrichtungen wird für eine genügende Durchmischung der in Betracht kommenden Reagentien, insonderheit für eine weitgehende Berührung der ungesättigten Rohprodukte mit dem hinzugepumpten Wasserstoff gesorgt. Der Prozeß verläuft vollkommen automatisch. An Hand besonderer Kennzeichen, beispielsweise der während des Prozesses auftretenden Temperatursteigerungen und durch Beachtung des in der Apparatur entstehenden Druckabfalles, ist das Bedienungspersonal ohne weiteres in der Lage, denselben so zu verfolgen, daß stets mit dem gleichen Enderfolge zu rechnen ist.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es aber notwendig, daß die für den Hydrierungsprozeß bestimmten Rohprodukte einen außergewöhnlich hohen Reinheitsgrad besitzen und einen Raffinationsprozeß durchmachen, ehe sie der Hydrierung selbst unterworfen werden. Auch rein mechanische Verunreinigungen, wie Lumpen, Eisenstücke u. dgl., die sich häufig in den Rohprodukten vorfinden, müssen aus denselben abgetrennt werden, um später nicht etwa Störungen hervorzurufen. Für die Vorbehandlung von Naphthalin und anderen Teererzeugnissen sind deshalb große Rührgefäße erforderlich, in denen das Naphthalin mit schwefelbindenden Materialien verrührt und danach abdestilliert wird. Für die Zwecke der Fetthärtung sind in der Regel verbleite Apparate in Gebrauch, in denen die Fette den in der Fettindustrie üblichen Raffinationsmethoden unterworfen werden. Daß häufig auch eine Filtration über poröse Materialien (Fullererde, Tierkohle u. dgl.) und gegebenenfalls auch das Umkristallisieren fester Stoffe aus giftfreien Lösungsmitteln für die technische Durchführung der Hydrierung unumgänglich ist, soll nur nebenbei noch einmal betont werden, um zu zeigen, welche vielfachen Bedingungen häufig zu erfüllen sind, um überhaupt zu einem technischen Erfolge zu gelangen.

Auch die für die Erzeugung des Wasserstoffes notwendigen Anlagen sind naturgemäß außerordentlich vielseitig, da das zunächst in großen Generatoren erzeugte Wassergas eine mehrfache Behandlung erfahren muß, um nach weiteren, recht schwierigen Reinigungsprozessen ein qualitativ befriedigendes Endgas zu ergeben¹⁶⁾. Gerade für diesen Teil des Arbeitsprozesses ist daher eine sehr komplizierte Apparatur erforderlich, die teilweise unter hohen Drucken und recht extremen Temperaturverhältnissen zu arbeiten hat. Groß dimensionierte Kompressoranlagen, den besonderen Verhältnissen entsprechend konstruierte Pumpen, die das für die Auswaschung der Kohlensäure benötigte Druckwasser in Bewegung halten, und schließlich eine größere Anzahl weiterer Apparate, welche die endgültige Reinigung des Endwasserstoffes von den letzten Kohlenoxydspuren usw. zu bewirken haben, müssen ununterbrochen arbeiten, um den gewünschten Endeffekt zu gewährleisten.

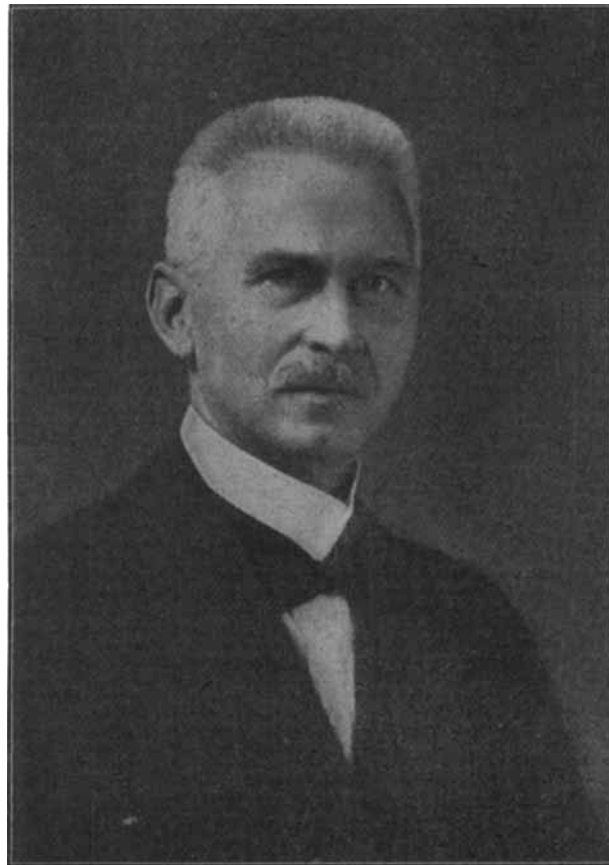
Nebenbei bemerkt, können aber all diese Anlagen nur in Tätigkeit treten, wenn auch die Hilfsanlagen in entsprechender Größe vorhanden sind. Für eine Tagesleistung von 100–120 t Hydrierungserzeugnisse kann man im Durchschnitt einen stündlichen Wasserverbrauch von 1500 cbm annehmen, für dessen Herstellung also schon recht umfangreiche Pump- und Kläranlagen erforderlich sind. Auch der Dampfverbrauch ist in den Gesamtbetrieben ein sehr erheblicher, so daß stündlich wenigstens 24 t Dampf für die gleiche Leistung zur Verfügung stehen müssen. Weiter kann es in besonderen Fällen erforderlich sein, für Beheizungszwecke an Stelle von Kohle Kraftgas zu benutzen, das ja auch für den Laboratoriumsbetrieb und eine Reihe ähnlicher Zwecke unumgänglich notwendig ist und dessen Herstellung ebenfalls eine besondere Anlage erfordert. An elektrischem Strom müssen etwa 1500–2000 KW vorhanden sein, so daß sich also alles in allem eine Fülle von Hilfsbetrieben als notwendig erweist, die wieder für sich allein einen ganzen Fabrikenkomplex bilden können.

Die Kapitalinvestition für einen auf Grund der neueren Forschungsergebnisse aufgebauten Hydrierungsbetrieb ist deshalb eine große und entbehrt mit Rücksicht auf die gegebenen Verhältnisse nicht immer des spekulativen Charakters. Aber der Hydrierungsprozeß als solcher bietet doch eine Fülle von gerade heute besonders reizvollen Möglichkeiten, die bisher nur ausnahmsweise von der chemischen Großindustrie beachtet, für viele Zweige unserer heutigen Wirtschaft von ganz besonderem Werte sein können. Denn weit über das be-

kannte Maß hinaus ergeben sich, abgesehen von den hier übergangenen Anregungen für chemisch-synthetische Arbeiten, enge Beziehungen zwischen Hydrierungstechnik und chemisch-technischer Industrie, und es lassen sich Fäden knüpfen, die immer dichter laufen werden, je mehr die in Betracht kommenden Industriezweige selbst zur Mitarbeit bereit sind. Die chemische Industrie Deutschlands ist heute vor die Aufgabe gestellt, unsere Wirtschaft nach Möglichkeit unabhängig zu machen von der Einfuhr ausländischer Edelmetalle und deutsche Rohprodukte oder die Abfallprodukte des Auslandes durch chemische Eingriffe so zu veredeln, daß sie an Stelle der ersteren ohne weiteres verwendbar erscheinen. Die Hydrierungstechnik stellt einen verheißungsvollen Schritt auf diesem Wege dar, indem die nach der hier gekennzeichneten Methodik erhältlichen Fertigprodukte in ihren Eigenschaften die in üblicher Weise erhaltenen Naturerzeugnisse qualitativ nicht selten übertreffen. Wenn also jeder einzelne bei seinen jeweiligen Arbeiten die Verwendbarkeit dieser Produkte prüft und sie in den Rahmen seines jeweiligen Arbeitsprogrammes einbezieht, so wird er letzten Endes auch seinerseits dazu beitragen, daß sich unsere heute so verfahrenre Wirtschaftsbilanz wieder den Normen nähert, die wir aus früheren Friedensjahren gewohnt waren. [A. 7.]

Emil Knoevenagel.

Am 11. August 1921 verschied der Extraordinarius für organische Chemie an der Universität Heidelberg Prof. Dr. Emil Knoevenagel. Er wurde am 18. Juni 1865 in Hannover-Linden als Sohn des Chemikers Dr. Julius Knoevenagel geboren und erhielt seine Schulbildung auf dem Realgymnasium in Hannover, woselbst er die Reifeprüfung ablegte. Im Jahre 1884 bezog er die Technische Hochschule in Hannover als Schüler von Kayser, Kiepert, Kohlrausch, Kraut, Ost u. a. Von 1886 ab studierte er in Göttingen. Hier waren es in



erster Linie Viktor Meyer, Gattermann und Jannasch, welche auf seine Ausbildung richtunggebend einwirkten.

1888–1889 diente Knoevenagel als Einjährig-Freiwilliger in München und hörte, die günstige Gelegenheit benützend, Vorlesungen v. Baeyers, Koenigs und Zittels.

Im Jahre 1887 erhielt er von Viktor Meyer das Thema seiner Doktorarbeit: „Beiträge zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale“, womit er im Jahre 1889 in Göttingen promovierte. So wurde schon damals der Grundstein zu einer Reihe von Ideen über chemische Bindungen und über den Valenzbegriff als solchen gelegt, welche ihn bis in seine letzten Stunden intensiv beschäftigten.

Noch im selben Jahre siedelte er mit Viktor Meyer nach Heidelberg über. Dort übernahm er zuerst als Assistent den Unterricht in der analytischen Abteilung; dann wurde er Vorlesungsassistent bei Viktor Meyer. Im Jahre 1892 habilitierte er sich daselbst für Chemie. Er war der erste Privatdozent der damals neu errichteten naturwissen-

¹⁵⁾ Vgl. Boruttau, Deutsche Medizinische Wochenschrift. 1921. Nr. 26. S. 747.

¹⁶⁾ Vgl. „Die Herstellung von synthetischem Ammoniak in Oppau“, Chem. Ztg. 45, 529.