

Entwicklung und Fortschritte in der Urteergewinnung und -verarbeitung.

Von Dr. ALFRED FABER, Leipzig.

(Eingeg. 31.10. 1922)

Die direkte Verfeuerung unserer fossilen Brennstoffe bildete jahrhundertelang die einzige praktische Verwendungsort der Kohle. Erst um das Jahr 1800 führte sich die fabrikmäßige Destillation der Steinkohle unter Luftausschluß zur Erzeugung von Leuchtgas ein; 1845 entdeckte Hofmann in dem wenig geschätzten Teer der Steinkohle das Benzol, die Stammsubstanz der Farbenchemie. Hatte man bis dahin den als Nebenprodukt gewonnenen Teer unter den Retorten verfeuert oder als Holzimprägnier- und Desinfektionsmittel verwendet, so wurde durch diese und die später folgende Entdeckung des Anilins und Anthrazens dieser Teer das wertvolle Ausgangsmaterial für die Farbensfabrikation. In der Folgezeit veranlaßte ein stetig wachsender Bedarf der sich rasch ausdehnenden Industrie der Farbstoffe eine nicht unbedeutende Teereinfuhr aus dem Auslande, besonders England, bis in den achtziger Jahren vorigen Jahrhunderts auch die deutschen Kokereien zur Gewinnung ihres Teers übergingen. Dadurch wurde der Inlandsbedarf hinreichend gedeckt; es konnten sogar größere Teermengen ans Ausland abgegeben werden. Die außerordentliche Bedeutung des Gasanstalts- und Kokereiteers für die alteingesessene Verarbeitungsindustrie der Farbstoffe, Heilmittel, Riechstoffe und Sprengmittel ist hinlänglich bekannt. Mit der chemischen Veredelung des „Normalteers“, der allerdings durch brutalen, pyrogenen Eingriff in die Kohlesubstanz erhalten wird, war ein in seiner großartigen Auswirkung bewunderungswürdiger Schritt zur Nutzarmmachung der in unseren Kohlen vorhandenen chemischen Rohstoffe gemacht. Gleichwohl sind die im Normalteer vorliegenden chemischen Verbindungen als Kunstprodukte anzusehen, die in der ursprünglichen Kohlesubstanz nicht vorhanden sind.

Vereinzelte Beobachtungen von Young, Williams, Schorlemmer¹⁾ über die bei der Destillation von Kohlen bei niedriger Temperatur erhaltenen Körper Teer, Halbkoks und Gas, reichen bis in die fünfziger Jahre vorigen Jahrhunderts zurück; ihre Versuche hatten ergeben, daß der bei niederen Temperaturen gebildete Teer paraffinischer Natur war im Gegensatz zu der bekannten aromatischen des Normalteers. Lange Zeit blieben diese immerhin erstaunlichen Resultate der genannten Forscher unbeachtet, bis im Jahre 1906 Börnstein²⁾ seine grundlegende Arbeit über einige bei 450° aus verschiedenen Kohlesorten hergestellten Destillationsprodukte veröffentlichte. Mit Nachdruck betätigte sich die wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiete in jüngster Zeit, nachdem man die große Verschiedenheit im chemischen Aufbau des bei tiefer Temperatur aus der Kohle abdestillierten Teers erkannt hatte, der chemische Individuen wesentlich anderer Zusammensetzung und Beschaffenheit aufwies als der Normalteer. Erwähnt seien noch die Arbeiten von Bauer³⁾, Peters⁴⁾, Pictet, Burgess, Wheeler, Parr und Olin⁵⁾. Letztere behandelten die Kohle mit überhitztem Wasserdampf — ein Verfahren, das neuerdings von Seidenschnur zur Gewinnung von „Dampfteer“ technisch bei der Braunkohleschmelzung versucht wurde. Führend auf der Arbeit von Wheeler und Pictet bearbeitete Gluud das Problem der Vakuumdestillation der Steinkohle⁶⁾. Der im Vakuum bei einer Temperatur von 400—450° gewonnene Teer fiel in einer Ausbeute von 6,5% als braune, dünne Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,998 an; er enthielt 40—45% ungesättigte Verbindungen, etwa 40% Naphthene und flüssige Paraffine, 12—15% Phenole, 7% Naphthalinhomologe, geringe Mengen feine Paraffine und Pyridinbasen, dagegen kein Naphthalin, Benzol, Toluol und Anthrazene. Bedeutsame Forschungsergebnisse in der Aufklärung der chemischen Vorgänge bei der Tieftemperaturverkokung und der Teerbildung, über die Teerbildner und chemische Natur der Urteere lieferte in den letzten sechs Jahren das im Oktober 1914 eröffnete Mülheimer Kohlenforschungsinstitut unter der Leitung von Prof. Franz Fischer. Die Arbeiten des Instituts sind in den „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ niedergelegt, von denen heute fünf Bände, 1915—1921, vorliegen.

Der drohenden Gefahr einer babylonischen Sprachverwirrung in der Bezeichnung der Tieftemperaturteere — in der Literatur tauchten dafür zahlreiche Namen wie T-Teer, Hydroteer, Tiefteer, Halbteer, Primärteer, Vergaserteer, Edelteer auf — stieute der fast allgemein anerkannte Vorschlag von F. Hoffmann⁷⁾, den bei niedriger Temperatur erzeugten Teer kurz Urteer zu nennen. Trotzdem in der

¹⁾ Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie VII, 234.

²⁾ Journ. f. Gasbel. 1906, 627, 667.

³⁾ Beiträge zur Chemie der sogenannten trockenen Destillation der Steinkohle, Dissert. Rostock 1908.

⁴⁾ Journ. f. Gasbel. 1908, 1114.

⁵⁾ Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle 1, 97.

⁶⁾ Glückauf 1916, 443.

⁷⁾ Feuerungstechnik 1918, 208.

Mehrzahl der technischen Urteere die Teerbildner der als Ausgangsmaterial dienenden Kohle nicht in ursprünglicher, sondern stets etwas umgebildeter Form vorhanden sind, und die einzelnen Teerarten je nach Gewinnung, Temperatur, Betriebsführung, Konstruktion der Apparatur voneinander abweichen, ist diese Bezeichnung kurz, treffend und praktisch. Zur Herbeiführung einer einheitlichen Nomenklatur wäre die möglichst allgemeine Einführung und Benützung der Bezeichnung „Urteer“ in wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen, Vorträgen usw. sehr erwünscht.

Die technischen Grundlagen der Urteergewinnung lieferte uns das Ausland, hauptsächlich England⁸⁾ und Amerika, das in der apparativen Durchbildung der Urverkokung einen unbestreitbaren Vorsprung hatte, den Deutschland in neuester Zeit einzuholen im Begriffe ist. Die ausländischen Verfahren der Urverkokung hatten zunächst das Ziel, einen möglichst rauchfreien, nicht rußenden, langflammigen Brennstoff, Coalite und Carbokohle, herzustellen; um die Jahrhundertwende setzten diese Bestrebungen in England, später in Amerika ein. Unter dem Druck des Weltkrieges, der einen außerordentlichen Bedarf an leichten Motorbetriebsstoffen und viskosen Schmierölen zur Folge hatte, trat mehr und mehr die Gewinnung und Verarbeitung des zuvor als Nebenprodukt behandelten Urteers in den Vordergrund, der bedeutende Mengen an Heizöl, Trieböl und Schmieröl für die englische Marine und Luftstreitkräfte lieferte. Von zahlreichen Verkokungsmethoden seien im folgenden das Coalite-, McLaurin- und del Monte-Verfahren, der Trentprozeß und die Carbokohledarstellung in ihren Grundzügen besprochen.

Das englische Coalite-Verfahren⁹⁾ ist nach anfänglichen, durch unsachgemäße Betriebsführung und Absatzschwierigkeiten für den brösigen Halbkoks verursachten Mißerfolgen seit dem Jahre 1919 im Großbetrieb eingeführt¹⁰⁾. Die Verkokung erfolgt in aufrechten gußeisernen, nach oben verjüngten Retorten, die direkt mit Gas beheizt sind. Bei einem Tagesdurchsatz von 2—3 t Kohle auf je eine Retorte liefert es, bei 500—700° Urteerausbeuten von 7—8%, etwa 70% Halbkoks und sehr heizkräftiges Gas von 6700 Cal. Heizwert. Das Gas, das zu etwa 60% zur Retortenheizung verwendet wird, sonst auch zur Anreicherung von Wassergas dient, besteht hauptsächlich aus Methan, Wasserstoff, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Der leichtzerreißliche Halbkoks enthält noch 10% flüchtige Verbindungen; er ist leicht entzündlich und brennt mit langer, rauchfreier Flamme. Sein Heizwert ist 7400 Cal. Aus dem Urteer lassen sich durch Destillation 4,5% bis 170° siedende Benzine, 15,3% bis 210° siedende Schwerbenzine, 14,2% bis 240° siedende Produkte, 23,0% bis 300° siedendes Schweröl und 43,0% Pech gewinnen (vgl. auch Tabelle 1).

Noch im Versuchsstadium befindet sich eine Anlage nach McLaurin, die nach englischen Berichten durchaus befriedigende Ergebnisse erzielte¹¹⁾. Die Apparatur ähnelt einem kleinen Hochofen, in welchem die Verschmelzung bei 700° ohne äußere Erhitzung nur durch Einwirkung überhitzter, im Kreislauf dem Prozeß wieder zugeführter Schwelgase, erfolgt. Der anfallende Halbkoks enthält weniger flüchtige Bestandteile als der Coalitekoks; die Destillate des Urteers sind reich an Phenolen, die Fraktionen über 270° enthalten feste Paraffine.

Das kontinuierlich arbeitende del Monte-Verfahren ist durch das englische Patent 18659/1911 geschützt¹²⁾. Die Kohle wird ununterbrochen der einem Generator eingebauten schwach geneigten Schwelretorte von unten zugegeben, die sowohl durch d.s. Generatorfeuer äußerlich wie auch durch überhitztes, von unten in die Schwelretorte eingeführtes Schwelgas befeuert wird. Eine langsam sich drehende innenbeheizte Transportschnecke sorgt für den Vorschub des Materials in der Retorte. Bei einer Schweltemperatur von 430° sind die Ausbeu-ten an Urteer 10%, an Halbkoks 75%, an Ammoniumsulfat 2%. Ein del Monte-Urteer aus Durhankohle gibt destilliert 15,6 l Leichtöl, 8,2% l Mittelöl, 3,2 l Phenolöl, 1,4 l Schweröl und 46,0 kg Pech. Das Uargas von nur 1600 Cal. Heizwert ist in seiner Zusammensetzung von dem Prozeß zugeführten Dampfmenge abhängig.

Die seit 1917 bestehende amerikanische Carbokohleanlage¹³⁾ arbeitet mit vertikalen Retorten, durch die langsam drehende Schaufelwellen die Kohle fördern. Das im kontinuierlichen Betrieb zugeführte

⁸⁾ Thau, Brennstoffchemie 2, 225, 244, 265 [1921]; Glückauf 1914, 834; 1919, 525; Zentralbl. 1922, IV, 79; 1921, IV, 1285; Braunkohle 17, 166, 225; Chem.-Ztg. 1918, 606, 610; Feuerungstechnik 10, 60; Petrol. 17, 165 ff.

⁹⁾ Chem. Ztg. 1921, 1244; 1922, 474; Archiv f. Wärme- und Wirtschaft 1922, 17, 157; D.R.P. 195316, E.P. 14365 und 17347/1906; A.P. 865724/1907; F.P. 380017.

¹⁰⁾ Das erste englische Patent 384 stammt aus dem Jahre 1902.

¹¹⁾ Braunkohle 17, 226; Zentralblatt 1922, IV, 455, 388; Engineer 133, 382; E.P. 180339/1916.

¹²⁾ Vgl. Gräfe, Braunkohle 11, 607; Petrol. 15, 566; Glückauf 1914, 834.

¹³⁾ Thau, Glückauf 1919, 525; 1920, 726; 1921, 876; Brennstoff u. Wärme- und Wirtschaft 4, 77 [1922]; Petrol. 18, 998; Journ. f. Gasbel. 1922, 234; Zentralbl. 1919, II, 615, 195; Chem.-Ztg. 1919, 8; D.R.P. angem. S. 52294, Kl. 10a, 18. 2. 1920.

Rohmaterial wird zunächst bei einem stündlichen Durchsatz von 1 t und 450–510° auf ein Halbfabrikat — Semi-carbocoal — abgeschwelt. Diese Halbcarbokohle mit 7–10% flüchtigen Bestandteilen wird in feiner Vermahlung mit 10–12% Pech aus dem Betrieb zu Eierbriketts gepreßt, die dann erneut einer Verkokung bei 980° unterworfen werden, wobei Normalteer, Gas und Ammoniumsulfat entstehen. Die fertigen, abgelöschten Briketts mit 3–4% flüchtigen Bestandteilen dienen als Hausbrand, für Lokomotivbeheizung und industrielle Feuerungen, zur Erzeugung von Generator- und Wassergas. Die Carbokohleanlage stellt also eine Vereinigung von Hochtemperatur- und Urdestillation dar. Die im ersten Prozeß anfallenden Teere sind Urteere, während die Verkokung der brikettierten Halbcarbokohle den typischen Normalteer und sehr harte Koks briketts liefert. Meist werden die Teere gemeinsam gesammelt. Der uns hier allein interessierende Urteer (Ausbeute 10–12%) aus der ersten Schwelung bei 450–510° vom spezifischen Gewicht 1,06 ergibt etwa 65% Destillate (vgl. Tabelle 1) mit 30% sauren Bestandteilen, das Urgas hat einen Heizwert von 5800–6200 Cal. Nähere Untersuchungen über die Produkte liegen nicht vor.

Die besondere Eigenart des Trentprozesses besteht darin, daß dabei ein inniges Gemisch feinpulverisierter Kohle mit 20–30% schweren Petrolölen bei 600° verkocht wird. Selbst bitumenarme, niedrige Kohlen sollen nach dieser Arbeitsweise einen dichten, haltbaren Koks liefern. Der Schwerpunkt des Trentverfahrens liegt in den hohen Koks- und Gasausbeuten, deren Wärmeeinheiten trotz der geringen Urteerausbeuten 2,5 mal höher sind, als wenn Kohle und Öl getrennt destilliert werden¹⁴⁾.

Die Vakuum-Verkokung sehr aschenreicher Kohle bei einer Temperatur von 500–550° faßte F. Winmill ins Auge¹⁵⁾. Die wenig heizkräftige Kohle lieferte einen viskosen, sehr phenolreichen Urteer vom spezifischen Gewicht 0,794–0,910; der als Hauptprodukt gewonnene Koks hatte jedoch 50% Aschengehalt, und die Reinigung der aus dem Urteer abdestillierten Öle ist zu kostspielig, so daß das Verfahren als nicht rentabel angesehen werden muß.

Tabelle 1.

Destillationsprodukte ausländischer Urteere

	Coalite	Carbokohle	del Monte	McLaurin
Schweltemp. . . .	500–700°	480–540°	430°	700°
spez. Gew. . . .	1,08	1,06	—	1,037
bei 170°	6–8%	6,6%	18,4	—
“ 230°	14–16%	13,7%	10,6	—
“ 275°	16–20%	12,9%	4,3	—
“ 310°	16–18%	37,0%	1,8	—
Rückstand	40–42%	29,8%	64,9	—

Ist die technische Urverkokung des Auslandes in der Hauptsache auf die Herstellung eines heizkräftigen, möglichst rußfrei brennenden Halbkoks gerichtet, wogegen der nebenher gewonnene Urteer erst unter dem Druck des Krieges zur chemischen Aufarbeitung herangezogen wurde, so wandte man sich in Deutschland von Anfang an der chemischen Kohleveredelung von anderen Gesichtspunkten aus zu. Unterstützt durch die in den ausländischen Betrieben gemachten technischen Erfahrungen legte die deutsche Industrie den Hauptwert auf die wirtschaftlich rentable Gewinnung eines möglichst hochwertigen, an Treib- und Schmierölen reichen Urteers, wozu besonders die bitumenreiche, leicht abbaubare Braunkohle herangezogen wurde.

Zur näheren Charakteristik der bei der Urverkokung anfallenden Produkte Urteer, Halbkoks und URGAS seien in kurzen Zügen deren Zusammensetzung und Eigenschaften besprochen. Ein gehende wissenschaftliche Forschung am Urteerproblem, die, mit Nachdruck im Kriege begonnen, seither nicht zum Stillstehen kam, machte es bald klar, daß wesentliche Unterschiede zwischen Urteer und Normalteer bestehen. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß ein bei niedriger Temperatur erzeugtes Destillationsprodukt, dessen Einzelbestandteile einer schonenden, pyrogenen Einwirkung unterliegen, in chemischer und physikalischer Hinsicht grundlegend verschieden sein muß von einem Destillat aus dem gleichen Rohmaterial, das bei rücksichtsloser, tief in die Kohlesubstanz eingreifender Hitzewirkung entsteht. Im Gegensatz zum Hochtemperaturteer (Normalteer), der in Kokereien und Gasanstalten bei 1000–1200° entsteht, bildet sich der eigentliche Urteer bei etwa 350–500°. Entsprechend seiner Genese finden wir im Urteer die ursprünglichen Kohlebestandteile in primärer oder wenig veränderter Form. Im wesentlichen sind dies aliphatische erdölähnliche Kohlenwasserstoffe, Olefine, Naphthene, hydrierte und kernsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, geringe Mengen Asphalt und Pech. Die typischen aromatischen Verbindungen des Normalteers, Benzol, Naphthalin und Anthrazen fehlen im Urteer. Teere, die Naphthalin enthalten, also eine Bildungstemperatur von mindestens 750° hatten, sind nicht mehr als Urteere anzusprechen. Physikalisch unterscheiden sich die Urteere vom Normalteer (spez. Gew. 1,0) durch geringeres spezifisches Gewicht, Farbe und Geruch. Das spezifische Gewicht des Urteers soll zwischen 0,95–1,06 liegen, der Übergang vom Normalteer zum Urteer läßt sich einfach an Hand des spezifischen Gewichts nachweisen: Kokereinormalteer 1,20, Gas-

anstaltsnormalteer 1,08–1,10, Coalite 1,058, Steinkohlenurteer 1,04, Mondgasteer aus böhmischer Braunkohle 1,026, Rositzer Braunkohlen-generatorenteer 0,963, Hochofenteer 0,954, Dampfenteer 0,928, Torfenteer 0,86, Thüringer Schweierteer 0,857. Urteer hat dunkelbraune, in dünner Schicht rotbraune Farbe und riecht nach Schwefelwasserstoff. Die einzelnen Urteerarten variieren in ihrer chemischen und physikalischen Natur in gewissen Grenzen je nach der verwendeten Kohle (Steinkohlenurteer ist bei 15° flüssig, Urteer aus Braunkohle salbenartig), der Gewinnungsart und der Höhe der beim Schwelprozeß angewandten Temperatur. Als eigentlicher Urteer sind die bei Zimmertemperatur flüssigen oder halbfesten Entgasungsprodukte anzusehen, die am meisten unversetztes Bitumen, wie z. B. Drehtrommelurteer und Dampfenteer enthalten. Ihnen schließen sich die zahlreichen Abarten der Generatorurteere an, deren verschiedene Zusammensetzung durch die Generatorbauart, die technische Betriebsweise, die Temperaturen im Generator und den Verwendungszweck des Generatorgases (Mondgas, Doppelgas, Trigas) bedingt ist. Der bei 400–800° entstehende Schweierteer der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie und der bei der Rohbraunkohlevergasung anfallende Verbrennungsenteer¹⁶⁾ führen schon sekundäre Abbauprodukte des Kohlebitumens. Die bei gemeinsamer Vergasung backender Steinkohlen mit Zusatz von Braunkohlebriketts erhaltenen Mischurteere sind weniger wertvoll, da ihr höherer Phenol- und Harzgehalt die Verarbeitung auf Paraffin und Schmieröl sehr erschwert. Über den Carbokohleenteer, der ein Gemenge von Normalteer und Urteer ist, führt der Weg zu den Normalteeren, von denen wir heute wissen, daß sie durch sekundäre Unisetzung und pyogene Einwirkung auf die primär entstandenen Urteerbestandteile gebildet sind. Benzol, Naphthalin, Anthrazen u. a. sind die hitzebeständigen Endprodukte dieser pyrogenen Umwandlungen, die an den glühenden Retortenwänden erfolgen. Die Teerbildner des Urteers sind Montanwachs und Huminsäuren: das Montanwachs liefert annähernd zwei Drittel des Teers; es ist der Hauptbildner des Paraffins. Die Urteerphenole entstehen aus den Huminsäuren, dem Bitumen und der sogenannten „Restkohle“^{16a)}, den in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Kohleanteilen, der Koks bildet sich aus den Huminsäuren.

Die Urteerausbeute ist außer von dem Bitumenreichtum der verschwelen Kohle abhängig von deren Wassergehalt, ob grubenfeucht und lufttrocken, oder bei 105° an Luft getrocknet. Setzt man die Ausbeuten bei grubenfeuchtem Material gleich 100%, so ist das Ausbringen für lufttrockene Kohlen 75%, für ein bei 105° getrocknetes Material nur 56%¹⁷⁾. Mit dem Sauerstoffgehalt — dem Alter — der Kohle steigt die Urteerausbeute und der Phenolgehalt; phenolarm sind Ölschieferenteere. Mit steigender Temperatur wächst die Menge der methylierten aromatischen Verbindungen, die im Temperaturintervall 700–800° sich unter Methanbildung und Reduktion in Benzol, Naphthalin und Anthrazen umwandeln, die Urteerphenole zersetzen sich unter Rußabscheidung, ein Teil wird zu Kohlenwasserstoffen, ein anderer zu niederen Phenolen reduziert, während die thermisch beständigen Naphthalinderivate des Urteers sich als Naphthalin und in Form niederer Homologen wiederfinden. Die Destillation des Urteers liefert erdölähnliche Kohlenwasserstoffe, Benzine, Treiböl, Heizöl, Schmieröl, Paraffin, Asphalt, Pech oder Halbkoks. Urteerausbeuten und Zusammensetzung der Urteerdestillate siehe Tabelle 3.

Der bei den Entgasungsverfahren in Ausbeuten von 65–70% als Rückstand verbleibende Halbkoks (Grude, Carbozit) steht mit 90% Reinkohlegehalt zwischen Kohle und Koks. Je nach Kohlestruktur und Schweltemperatur enthält er 4–10% flüchtige Bestandteile und den größten Teil des in der Kohle vorhandenen Stickstoffs. Er ist leicht entzündlich, brennt rauchfrei mit langer Flamme, besitzt aber geringe Festigkeit, die ihn ungeeignet macht für längere Transportwege. Braunkohlegrude, ein Mischungsprodukt aus graphitischem Koks, Halbkoks und unentgaster Rohkohle, hat Endzündungstemperaturen von 150–250°, Heizwert 5600–6500 Cal., Aschengehalt 14–24%, Wassergehalt 1–6%. Mittlere Heizwerte einiger Halbkoksarten sind: Steinkohle 7000 Cal., Coalite 7400 Cal., Braunkohle 6000 Cal., Torf 6800 Cal. Die Verwendung des Halbkoks erstreckt sich auf die direkte Verfeuerung, die Brikettierung und die restlose Vergasung in Generatoren. Wegen seiner Zerreißlichkeit kommt die nutzbringende Verwendung des Halbkoks für den Hausbrand¹⁸⁾ nur in örtlicher Nähe in Spezialgrudeöfen in Frage, als Schmiedekohle liefert er ein besonders reines Feuer. Für industrielle Staubfeuerungen ist der gemahlene Halbkoks der ideale Brennstoff. Sein geringer Wassergehalt erspart die Trocknung vor der Mahlung, die Mahlkosten sind infolge seiner leichten Zerreißlichkeit gering, auch der staubfeine Anteil des Halbkoks findet außerordentlich wirtschaftliche Anwendung bei Staubfeuerungen. Eine Brikettierung des gemahlenen Halbkoks erfordert zwar nicht unbedeutende Mengen an Bindemittel 7–20% (Steinkohlenpech oder die hochsiedenden Anteile der Urteerdestillation), hat aber den Vorteil, daß diese Briketts bei der Hochtemperaturbehandlung, wie sie z. B. das Carbokohleverfahren vorsieht, ihre stückige Form im Koksofen und Generator behalten und ein ausgezeichnetes Heizgas von hohem Heizwert ergeben. Die restlose Auflösung des Halbkoks in Generatoren, insbesondere in Mondgasanlagen liefert neben hochwertigem teerfreiem Heiz- und Kraftgas den gesamten, noch in Halbkoks vorhandenen Stick-

¹⁶⁾ Brennstoff u. Wärme wirtschaft 1920, 36.^{16a)} Vgl. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 309.¹⁷⁾ Brennstoffchemie 1, 153.¹⁸⁾ Fishenden, Gas Journ. 1921, 876; Chem. Ztg. 1922, Report. 332.¹⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1922, 273; Journ. f. Gasbel. 65, 330 [1922].¹⁵⁾ Stahl und Eisen 1918, Nr. 19.

stoff in Form von Ammoniak. Neuere Bestrebungen zur Verfestigung des bröseligen Halbkoks bestehen teils in einer mechanischen Verdichtung derselben, während des Schwelvorganges durch mitlaufende Walzen in der Drehtrommel¹⁹⁾ teils in der Urverkokung fein verteilter Rohstoffe²⁰⁾. Beachtenswerte Erfolge in der Verfestigung des Koksgesägtes erzielte Lierg^{20a)} bei der Verkokung nichtbackender Steinkohle durch geeigneten Zusatz hochschmelzender Produkte, die er durch Extraktion von Pech isoliert hatte.

Das Urgas vom spezifischen Gewicht 0,6—0,8 enthält durchschnittlich 3—18% Kohlensäure, 5—15% schwere Kohlenwasserstoffe, 2—9% Kohlenoxyd, 5—17% Wasserstoff und 55—74% Methan. Der wesentliche Unterschied des Urgases von dem bei bedeutend höheren Temperaturen gebildeten Leuchtgas besteht in geringerem Wasserstoffgehalt und bedeutend größeren Mengen ungesättigter Verbindungen. Ein Kilogramm Steinkohle erzeugt 60—100 l Urgas mit dem durch schwere Kohlenwasserstoffe bedingten hohen Heizwert von 8000 bis 9000 Cal. Für andere Schwelgase, im Aluminiumschwelapparat bei 500—550° erhalten, gibt Fritsche²¹⁾ folgende Heizwerte an: Steinkohle 5700—9200 Cal.; Braunkohle 3060—5660 Cal.; Schiefer 4260—4500 Cal.; Torf 2770—2800 Cal. Mit steigender Temperatur fällt im Urgase die Menge Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, der ungesättigten und schweren Kohlenwasserstoffe, dagegen steigt der Wasserstoffgehalt beträchtlich. Urgas aus Braunkohle, Torf und Holz ist sehr kohlenäsrreich. Über die prozentuale chemische Zusammensetzung der Urgase verschiedener Kohlesorten gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Tabelle 2.

Urgase verschiedener Kohlesorten im Vergleich mit Leuchtgas^{21a)}

	CO ₂	C _n H _m	O	CO	H ₂	CH ₄	N
Steinkohle	6,3	10,6	2,0	4,6	—	64,6	11,9
Mitteld. Braunkohle .	22,9	5,4	2,6	10,7	30,7	17,1	10,6
Sächs.-Thür. Schwelgas	10—20	1—2	0,1—3	5—15	10—30	10—25	10—30
Schottisches Schiefergas	22,1	1,4	1,2	9,8	55,6	3,7	6,3
Leuchtgas ²²⁾	1,0	4,0	—	8,0	49,0	34,0	4,0

Das Urgas dient entweder zur Beheizung der Schwelanlage oder, wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs als Stadtheizgas und zum Betrieb von Gasmaschinen durch Gasfernleitungen an benachbarte Städte abgegeben. Die Erfassung der ungesättigten Verbindungen des Urgases zur Alkoholgewinnung²³⁾ auf dem Wege der Chlorierung und mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure wie auch die katalytische Oxydation des Methans zu Formaldehyd sind über Laboratoriumsversuche meines Wissens nicht hinausgekommen. Die Nutzbarmachung des Schwefelgehalts der Urgase beschreiben u. a. D. R. P. 132 265, 144 004. Durch geeignete Adsorption der Urgase aus Steinkohle und Braunkohle mittels aktiver Bayerkohle lassen sich etwa 0,5% (auf Kohle berechnet) leicht siedende Benzine gewinnen. Diese durch überhitzten Wasserdampf aus der Absorptionskohle ausgetriebenen Gasbenzine — die aus dem Urteer abdestillierten leichtsiedenden Fraktionen werden als Teerbenzine bezeichnet — haben eine Dichte von 0,724 bei 16°; der Siedebeginn liegt bei 23°, die Hauptmenge destilliert bei 46—80° über, bis 100° sind 92% der Benzine übergegangen. Chemisch setzen sich Braunkohlengasbenzine zusammen, überwiegend aus ungesättigten Verbindungen, Olefinen, Zykloolefinen und wenig Paraffinen; physikalisch ähneln sie den natürlichen Erdölbenzinen. Die Gasbenzine unterscheiden sich also von den niedrigen aus Hexan, Pentan und Heptan bestehenden Fraktionen der Erdölbenzine durch ihren hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen, während Paraffine und Naphthalene in den Hintergrund treten²⁴⁾. Die Gasbenzine finden als Grubenlampenbrennstoff, Schweißgas und zur Eisenbahnwagenbeleuchtung Verwendung. Das Gaswasser der Urteere reagiert sauer, da die Temperaturen bei der Schwelung zur pyrogenen Bildung von Ammoniak nicht ausreichen, und der Stickstoff größtenteils im Halbkoks gebunden bleibt. (Schluß folgt.)

Zur Chemotherapie der Pflanzenkrankheiten.

Von Dr. E. RIEHM, Mitglied der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 12. 11. 1922.)

Wie Ehrlich¹⁾ in der Humannmedizin, so haben Binz und Bausch²⁾ in der Pflanzenheilkunde den Versuch gemacht, den Wert chemischer Verbindungen durch Feststellung des chemotherapeutischen Index zu

¹⁹⁾ Schneider, D.R.P. 299 191: Raffiner, Archiv f. Wirtschaftswissenschaft 1922, 59.

²⁰⁾ Trent Proc. Co. D. R. P. 356 591 (s. oben).

^{20a)} Ztschr. f. angew. Chem. 35, 264 [1922]; Feuerungstechnik 1922, 675.

²¹⁾ Fritsche „Untersuchung der festen Brennstoffe“, S. 99, Essen 1922.

^{21a)} Journ. f. Gasbel. 64, 554.

²²⁾ Nach Ost.

²³⁾ Journ. f. Gasbel. 65, 56 [1922]; Braunkohle 20, 779 [1921]; E. P. 147 360/1920.

²⁴⁾ Trutnowsky, Braunkohle 48, 445.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 23, 2 [1910].

²⁾ Diese Ztschr. 35, 241.

beurteilen, und damit einen Weg eingeschlagen, auf den unlängst Berend³⁾ eindringlich hinwies, und den auch Rasch⁴⁾ in allerneuester Zeit empfohlen hat.

Man begegnet dem Worte „Chemotherapie“ in der Pflanzenheilkunde zwar hin und wieder, und doch ist die Frage berechtigt: Ist eine Chemotherapie der Brandkrankheiten des Getreides möglich? Gibt es überhaupt eine Chemotherapie der Pflanzenkrankheiten? Wenn man diese Frage beantworten will und sich klarzumachen versucht, was unter Chemotherapie zu verstehen ist, so findet man, daß der Begriff Chemotherapie sehr verschieden umgrenzt wird⁵⁾. Am besten ist die Begriffsumgrenzung Jakobys⁶⁾, nach welcher unter Chemotherapie „die Lehre von der Heilung der infektiösen Krankheiten durch chemisch definierte Substanzen“ zu verstehen ist; es ließe sich höchstens einwenden, daß die Beschränkung auf die infektiösen Krankheiten nicht in dem Wort Chemotherapie liegt. Um die von jedem Arzte ausgeübte Heilung mit chemischen Mitteln von der wissenschaftlichen Erforschung der Heilung mit chemischen Mitteln zu unterscheiden, bezeichnet Eichholz⁷⁾ die wissenschaftliche Chemotherapie als „Experimentelle Chemotherapie“.

Gibt es nun eine Chemotherapie der Pflanzenkrankheiten? Die Heilung erkrankter Pflanzen durch chemische Substanzen ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen. So heilt man z. B. die Chlorose des Weins und der Obstbäume durch Besprühen mit Eisenvitriolösung oder durch Einführen von Eisenvitriol in die erkrankten Stämme. Auch die Abtötung des in der Fruchtwand von Getreidekörnern befindlichen Fusariumpilzes oder des ebenfalls in die Fruchtwand eingedrungenen Erregers der Streifenkrankheit der Gerste durch Eintauchen des Saatgutes in Lösungen von Quecksilbersalzen ist als Chemotherapie zu bezeichnen. In weitaus den meisten Fällen aber ist die Anwendung chemischer Substanzen in der Pflanzenheilkunde prophylaktisch. Das Besprühen der Reben gegen den falschen Meltau, die Behandlung der Obstbäume mit Kupferkalkbrühe gegen Schorf, mit Schwefel gegen Meltau oder mit Arsenalsalzen gegen tierische Schädlinge, alles dies sind prophylaktische Maßnahmen. Auch wenn man äußerlich am Saatgut haftende Pilzsporen mit chemischen Mitteln abtötet, heilt man keinen erkrankten Organismus, sondern man schützt einen Organismus vor Infektion. Bei dem Beizen des Saatgutes gegen die äußerlich anhaftenden Brandsporen handelt es sich also nicht um Chemotherapie, sondern um Prophylaxe. Von einer Chemotherapie der Brandkrankheiten würde man nur sprechen können, wenn es gelingen würde, die ins Innere der Getreidekörner eingedrungenen Flugbrandpilze von Weizen und Gerste mit chemischen Substanzen abzutöten.

Wenn aber auch die von Binz und Bausch gewählte Bezeichnung „Chemotherapie des Getreidebrandes“ unzutreffend ist, so verliert die Arbeit der beiden Forscher dadurch nicht an Bedeutung. Der Wert dieser Arbeit liegt ja nicht darin, daß der Begriff „chemotherapeutischer Index“ in die Pflanzenheilkunde eingeführt worden ist, sondern darin, daß zum ersten Male eine exakte, zahlenmäßige Bewertung der Beizmittel versucht wird. Gewiß hat man auch schon vor Binz und Bausch die Wirkung chemischer Verbindungen auf Brandsporen sowie auf Getreidekörner festgestellt und danach den Wert von Beizmitteln beurteilt. Einen Überblick über die zahlreichen von ihm untersuchten chemischen Beizmittel hat Hiltner⁸⁾ erst kürzlich gegeben. Man hat systematisch einzelne Gruppen chemischer Verbindungen untersucht; so habe ich z. B. den fungiciden Wert verschiedener Fluorverbindungen festgestellt⁹⁾. Bei allen diesen Versuchen wurde ermittelt, bei welcher Konzentration die Brandsporen abgetötet werden und bei welcher Konzentration die Keimfähigkeit des Getreides geschädigt wird. Aber diese beiden Zahlen nach dem Vorgang Ehrlichs kombiniert und so eine einzige Zahl zur Beurteilung des Wertes chemischer Verbindungen als Beizmittel aufgestellt zu haben, das ist das Verdienst von Binz und Bausch.

Will man die sporentötende Konzentration einer chemischen Substanz feststellen, so schlägt man die von mir bereits früher angegebene Methode ein¹⁰⁾. Zu dieser, im wesentlichen auch von Binz und Bausch angewandten Methode sei noch folgendes bemerkt. Man schüttet auf die abgewogene Menge (0,3 g) Brandsporen in ein Reagenzglas zunächst nur eine kleine Menge der Beizflüssigkeit und schüttelt kräftig durch, bevor man das Reagenzglas bis zum Rande mit der Beizlösung füllt. Man verhindert auf diese Weise, daß ein Teil der Sporen am Glas kleben bleibt und nicht benetzt wird. Nach Ablauf der Beizdauer von 30 Minuten gießt man zunächst den größten Teil der Beizlösung fort und entfernt dadurch alle obenauf schwimmenden, mangelhaft benetzten Sporen; außerdem erreicht man dadurch, daß der Rest der Beizlösung schneller durch das Filter läuft. Nach Abgießen des größten Teiles der Beizflüssigkeit wirbelt man die Brandsporen durch kräftiges Schütteln auf und verteilt sie in zwei Filter, von denen man das eine sich selbst überläßt, während man die Sporen im anderen sofort mit Wasser übergießt und wiederholt mit Wasser nachspült. Durch das Zugießen von Wasser wird die Einwirkung der untersuchten Konzentration sofort unterbrochen, während in dem anderen Filter noch bis zum Ablauf der Flüssigkeit und dem Abtrocknen der Sporen eine Nachwirkung

³⁾ Angew. Botanik 3, 241 [1921].

⁴⁾ Ebenda 4, 166 [1922].

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 35, 205 [1922].

⁶⁾ Einführung in die experimentelle Therapie [1910].

⁷⁾ Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst, 2, 33 [1922].

⁸⁾ Mitt. aus d. Biolog. Reichsanstalt, Heft 18, 19, S. 26.

⁹⁾ Mitt. aus d. Biolog. Reichsanstalt, Heft 18, S. 19 [1920].