

Zeitschrift für angewandte Chemie

40. Jahrgang S. 161—188

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 11.

10. Februar 1927, Nr. 6

Zwölf Jahre Kohlenforschung.

Ein kurzer Überblick über die Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr¹⁾

von Prof. Dr. FRANZ FISCHER.

(Eingeg. 2. Okt. 1926.)

Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung wurde am 27. Juli 1914, wenige Tage vor Ausbruch des Weltkrieges, eingeweiht. Die ersten Arbeiten betrafen die Extraktion der verschiedenen Kohlenarten, und zwar wurden als besondere Extraktionsmittel angewendet Benzol bei 250°, also notwendigerweise unter Druck, und flüssige schweflige Säure. Bei der Steinkohle wurde festgestellt, daß sämtliche Arten geringe Mengen löslichen Bitumens bis etwa zu 1% vorgebildet enthalten, welches sich durch Petroläther in ölige und feste Bestandteile zerlegen läßt. Die Untersuchungen hierüber sind in Gemeinschaft mit W. Gluud²⁾ ausgeführt worden, und dabei zeigte sich, daß der ölige Anteil sich in Fraktionen der verschiedensten Siedepunkte trennen läßt, vom leichtsiedensten Benzin bis zu den hochsiedensten viscosen Ölen. Öle der letzteren Art haben wir in lose bedeckten Kristallisierschalen bereits 11 Jahre in Berührung mit Luft aufbewahrt, ohne daß sie verharzt wären.

Über das Verhältnis der Menge des Festbitumens zu der des Ölbitumens haben viele Jahre später ebenfalls in unserem Institut Broche und Strauch³⁾ an den verschiedensten Kohlenarten Studien gemacht und für die deutschen Steinkohlen gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgefunden, die mit deren geologischem Alter zusammenhängen. Sie haben nämlich festgestellt, daß das Verhältnis der beiden Bitumenanteile zueinander sich zugunsten des Ölbitumens verschiebt, je geologisch älter die betreffende Steinkohle ist. Außerdem haben die beiden Autoren gefunden, daß bei den von ihnen untersuchten Kohlen die schwerflüchtigen Teile des Ölbitumens die Träger des Backvermögens sind, während der Vorgang des sogenannten Blähens beim Verkoken vorzugsweise durch die Zersetzung des harzartigen Festbitumens hervorgerufen wird.

Extraktionsversuche sind bei den Braunkohlen von W. Schneider⁴⁾ ausgeführt worden. Dieser zeigte, daß außer dem durch Benzol bei Siedetemperatur extrahierbaren festen Rohmontanwachs noch mehr Bitumen herausgelöst werden konnte, wenn man die Braunkohlen der Extraktion mit Benzol bei 250° unter Druck unterwarf. Diese zweite Bitumenmenge nannte er zum Unterschied gegen die erste Bitumen B. Bei der Extraktion der Braunkohlen durch flüssige schweflige Säure fand Schneider⁵⁾ als Extrakt typisches Harz, während Gluud bei der Extraktion der Steinkohle mit schwefriger Säure im wesentlichen Öle ermittelt hatte. Dieses

¹⁾ Vorgetragen am 25. September 1926 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, vor Mitgliedern des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen.

²⁾ B. 49, 1460 u. 1469 [1916].

³⁾ Brennstoff-Chemie 6, 33 [1925].

⁴⁾ Braunkohle 15, 235 [1916]; Gesammelte Abhandlungen z. Kenntnis der Kohle (= Abh. Kohle) 1, 204 [1915/16].

⁵⁾ Abh. Kohle 1, 67 [1915/16]; 2, 20 [1917].

unterschiedliche Verhalten stimmt gut überein mit den später gefundenen bereits erwähnten Gesetzmäßigkeiten von Broche und Strauch.

In die Zusammensetzung des Montanwachses ist durch Tropsch⁶⁾ weitere Klarheit gebracht worden. Es war bekannt, daß das Rohmontanwachs aus einem wachsartigen und einem harzartigen Anteile besteht, und daß der wachsartige Anteil aus Estern hochmolekularer Fettsäuren mit hochmolekularen Alkoholen nebst freien hochmolekularen Fettsäuren besteht. Man war bis dahin der Meinung, daß es sich im wesentlichen sowohl in den Estern als bei den freien Fettsäuren vorzugsweise um eine einzelne Fettsäure handele, um die sogenannte Montansäure, der einige Autoren 29 Kohlenstoffatome, andere aber nur 28 Kohlenstoffatome zuschrieben. Durch die erwähnten Arbeiten von Tropsch wurde festgestellt, daß es sich um mindestens drei Säuren handelt, die allerdings schwer voneinander zu trennen sind, und zwar um die ungeradzahligen Säuren mit den Kohlenstoffzahlen C₂₉, C₂₇ und C₂₅. Der ersten wurde der Name Montansäure belassen, für die zweite die Bezeichnung Carbocerinsäure vorgeschlagen. Diese drei Säuren wurden sowohl in dem Montanwachs der rheinischen Braunkohle als in dem von mitteldeutschen Braunkohlen gefunden. Die Anwesenheit dieser drei ungeradzahligen hochmolekularen Fettsäuren in der Braunkohle wurde so gedeutet, daß wahrscheinlich durch biologische Vorgänge die geradzahligen verschwunden sind, während die resistenteren ungeradzahligen übrigblieben, im Einklang mit unserer Auffassung, daß bei dem der Kohlebildung vorhergehenden biologischen Angriff auf die pflanzliche Substanz das verschwindet, was durch biologische Vorgänge leicht zerstört werden kann.

Die durch Extraktion aus den Kohlen herausgelösten Bitumina konnten, wie wir bald einsahen, über die eigentliche Struktur der Kohlen nichts aussagen. Denn sie konnten nicht die Frage beantworten helfen, ob der Hauptbestandteil der Kohlen aus Cellulose, wie man bis zum Beginn unserer diesbezüglichen Arbeiten glaubte, oder aber aus Lignin oder aus beiden entstanden war.

Der Hauptbestandteil der Kohlen, aus den natürlichen Huminsäuren hervorgegangen, mußte verschiedene chemische Struktur haben, je nach dem, aus was er entstanden war. Spricht doch alles dafür, daß das Ligninmolekül wenigstens teilweise cyclischer Natur ist, während das bei der Cellulose nicht der Fall ist.

Aber nicht nur zur Beantwortung der Frage nach der Herkunft des Hauptbestandteiles der Kohle war es wünschenswert, über den Charakter ihrer chemischen Struktur Aufschluß zu erhalten, auch die Praxis konnte davon Nutzen ziehen. War doch früher der Gedanke aufgeworfen worden, ob es nicht möglich sei, aus den Humusbestandteilen der Kohle durch geeignete Behandlung Cellulose zu regenerieren oder wenigstens auf dem Wege über celluloseähnliche Regenerationsprodukte den Weg von der Kohle zum Zucker zu finden. Wenn aber die Kohle ein Umwandlungsprodukt des Lignins ist, waren entsprechend der chemischen Struktur des Ausgangsstoffes derartige Spekulationen von vornherein zur Undurchführbarkeit verurteilt.

⁶⁾ Brennstoff-Chemie 3, 177 [1922]; 6, 65 [1925].

Der einzige Weg, um über die Struktur des Hauptbestandteiles der Kohlen wenigstens grundsätzlich Aufschluß zu erhalten, war der chemische Abbau der großen unlöslichen, nicht identifizierbaren Moleküle und Molekülkomplexe. Oxydation oder Hydrierung waren die gegebenen Methoden.

Mit dem oxydativen Abbau von Kohle, Torf, natürlichen Huminsäuren, Lignin, Cellulose und Zucker habe ich mich mit H. Schrader⁷⁾ eingehend beschäftigt. Wir schwemmt den zur Oxydation bestimmten Materialien in schwacher Sodalösung auf und behandelten sie in der Wärme mit komprimierter Luft, eine Methode, der wir den Namen Druckoxydation gegeben haben. Wir haben dabei folgendes gefunden.

Aus Steinkohle, Braunkohle, natürlichen Huminsäuren und Lignin bekamen wir Benzolcarbonsäuren. Die Cellulose verhielt sich dagegen gänzlich anders. Wir kamen deshalb zu dem Ergebnis, daß das Lignin der Ausgangsstoff für die Kohlebildung ist. Dann mußte die Cellulose biologischer Zerstörung schon bald nach dem Absterben der pflanzlichen bzw. der Holzsubstanz anheim gefallen sein. Und in der Tat ist von anderer Seite⁸⁾ festgestellt worden, daß abgewogene Holzmengen, die mit Pilzen geimpft wurden, die sich in vermoderndem Holze fanden, in wenigen Jahren etwa zwei Drittel ihres Gewichtes, d. h. die Cellulose verlieren, während Lignin bzw. die daraus entstehenden Huminsäuren übrigbleiben. Ich verschweige nicht, daß unsere Anschauung⁹⁾, daß die Kohlen nicht aus der Cellulose, sondern vorzugsweise aus dem Lignin hervorgegangen sind, immer noch vereinzelte Gegner findet, aber im großen und ganzen hat sie sich durchgesetzt. In späterer Zeit wird man es selbstverständlich finden, daß, wenn holzige Substanz der Rohstoff für die Kohlebildung war, sich zunächst Waldhumus angesammelt hat. In diesem Waldhumus müssen dann biologische Vorgänge im stärksten Maße stattgefunden haben, wobei eben das biologisch weniger resistente Material, die Cellulose, verschwand, während das Lignin übrigblieb bzw. sich in Huminsäuren umwandelte. Die Kohlebildung selbst hat nach unseren Anschauungen erst viel später begonnen, als der aufgestapelte Waldhumus bzw. die Waldhuminsäuren vielleicht durch Senkung des Bodens und Überlagerung mit anorganischen Sedimenten in eine wärmere geothermische Tiefenstufe gelangte. Dort nahm unter Abspaltung von Kohlensäure, Wasser und Methan in langen Epochen der Kohlenstoffreichtum des Materials immer mehr zu, und zwar um so weitergehend, je wärmer die geothermische Tiefenstufe und je länger der Zeitraum der Einwirkung war.

Während also die eingangs erwähnten Extraktionsversuche uns nichts über die chemische Struktur der Kohlen aussagen konnten, ergab die Druckoxydation, auf die verschiedensten fossilen Brennstoffe angewendet, daß der Hauptbestandteil der Kohlen aus Molekülen zusammengesetzt ist, die cyclischen Charakter haben, und da wir das gleiche auch für das Lignin fanden, weiterhin das unerwartete Ergebnis, daß nicht, wie man bisher geglaubt hatte, die Cellulose sondern in erster Linie das Lignin der Ausgangsstoff der Kohlen sein muß.

Schrader und ich¹⁰⁾ haben die Methoden der

Druckoxydation dann noch auf zahlreiche andere Stoffe angewendet, und in Gemeinschaft mit Schneider¹¹⁾ habe ich sie benutzt zur Herstellung von Fettsäuren bzw. Seifen aus Paraffin. Wir verfuhren dabei ganz ähnlich wie bei der Oxydation der Kohlen.

Ein wesentlicher Teil unserer Arbeiten hat von jeher der Gewinnung von flüssigen Motorbetriebsstoffen aus Kohlen gegolten, und so begann ich dann auch bald nach Eröffnung des Institutes in Gemeinschaft mit W. Gluud¹²⁾ umfangreiche Untersuchungen über die Destillation der Kohlen bei niedriger Temperatur. Wir schufen damals den Laboratoriumsdrehofen, untersuchten mit ihm sämtliche Typen deutscher Steinkohlen und fanden, daß die Teerausbeuten im allgemeinen um so größer sind, je geologisch jünger die Kohle ist. Dies gilt jedoch nur von den Steinkohlen vom Charakter der Humuskohlen. Die Cannelkohle, eine sogenannte Sapropelkohle, verhält sich anders, sie gibt erheblich mehr Teer. Für die Humussteinkohlen fanden wir weiter, daß die Teere um so mehr phenolartige Bestandteile enthalten, je geologisch jünger die Kohle ist, so daß also die teerergiebigsten Humussteinkohlen nicht nur den meisten, sondern auch den phenolreichsten Teer liefern. Der Phenolgehalt erreicht die Höhe von 40—50 % des Teeres bzw. der mittleren Teerölfractionen. Infolgedessen trat die Frage nach der zweckmäßigsten Trennung von Phenolen und Kohlenwasserstoffen und nach der Verwendung der großen Phenolmengen sehr bald an uns heran. Wir haben gezeigt, daß bei der Aufarbeitung der Kohlenwasserstoffe des bei niedriger Temperatur gewonnenen Steinkohlenurteers ähnlich wie beim Braunkohlenteer reines Paraffin, Petroleum und Benzin gewonnen werden kann, und daß dieses Steinkohlenpetroleum optisch aktive Bestandteile enthält¹³⁾. Wir haben darauf hingewiesen, daß das Fehlen nennenswerter Mengen von Naphthalin ein charakteristisches Kennzeichen des Urteers ist. Später haben H. Schrader und ich¹⁴⁾ zur Bestimmung der Urteerausbeute den inzwischen weitverbreiteten Aluminiumschwelapparat ausgearbeitet und in die analytische Praxis eingeführt.

Als wir mit unseren Arbeiten über die Destillation der Kohlen bei niedriger Temperatur begannen, war in weiten Kreisen die Meinung verbreitet, daß der aromatische Steinkohlenteer der Kokereien und Gasanstalten infolge der Verkokung der Kohlen in der Nähe von 1000° sich durch Kondensation von primär auftretendem Acetylen gebildet habe, da zuerst Berthelot und dann in eingehenderer Weise noch später R. Meyer gezeigt hatten, daß man die meisten bis dahin im Steinkohlenteer nachgewiesenen aromatischen Kohlenwasserstoffe auch erhält, wenn man Acetylen unter geeigneten Bedingungen durch erhitzte Röhren leitet. Unsere Arbeiten über den Urteer trugen dazu bei, zu zeigen, daß der aromatische Steinkohlenteer durch einfache Überhitzung von primär entstandenem Urteer gebildet wird¹⁵⁾.

Versuche auf dem Gebiete der Braunkohlendestillation wurden in Gemeinschaft mit W. Schneider¹⁶⁾ gemacht, aus denen hervorging, daß der Braunkohlenurteer sich von dem Steinkohlenurteer in erster Linie in quantitativer Hinsicht unterscheidet. Der relative

⁷⁾ Abh. Kohle 5, 186, 200, 211, 221, 230, 235, 267 [1920]; 6, 1, 22 [1921].

⁸⁾ Bray u. Andrews, Journ. Ind. and Engin. Chem. 16, 137 [1924].

⁹⁾ Fischer u. Schrader, Entstehung und chem. Struktur der Kohle. 2. Aufl., Essen 1922.

¹⁰⁾ Abh. Kohle 4, 35, 118 [1919].

¹¹⁾ Abh. Kohle 4, 293, 310 [1919].

¹²⁾ Abh. Kohle 1, 114 [1915/16]; 2, 295 [1917]; 3, 1, 248 [1918]; 4, 1 [1919].

¹³⁾ B. 50, 111 [1917].

¹⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 33, 172 [1920].

¹⁵⁾ Vgl. Abh. Kohle 5, 452 [1920].

¹⁶⁾ Abh. Kohle 2, 28, 65, 80, 128 [1917].

Reichtum der Braunkohlen an Montanwachs ist daran schuld, denn es gelang zu zeigen, daß das Montanwachs bei der Destillation bei niedriger Temperatur im wesentlichen die Kohlenwasserstoffe, der Humusanteil der Braunkohle im wesentlichen die viel geringere Menge der Phenole des Braunkohlenurteers liefert¹⁷⁾. Da stets ein besonderes Interesse für möglichst große Mengen leichtsiedender benzinartiger Produkte aus den Kohlen bestand, haben wir die Möglichkeit des sogenannten Kräckens der hochsiedenden Fraktionen, d. h. ihre thermische Zersetzung zu niedrigsiedenden Produkten sowohl bei gewöhnlichem als unter erhöhtem Druck studiert. W. Schneider¹⁸⁾ führte die Untersuchungen auf dem Gebiete der Braunkohle, H. Schrader¹⁹⁾ auf dem der Steinkohle aus.

Da bald nach unseren Veröffentlichungen über die Destillation der Steinkohle in der Drehtrommel auch die Technik begann, diese Arbeitsweise zu benutzen, um flüssige Betriebsstoffe zu schaffen, wandte ich mich zuerst mit W. Gluud und später mit H. Schrader der Aufgabe zu, die in den Steinkohlenurteeren in so großen Mengen vorhandenen phenolischen Bestandteile in begehrenswertere Produkte umzuwandeln. H. Schrader und ich²⁰⁾ fanden schließlich in dem innen verzinnnten Eisenrohr eine Vorrichtung, um mit Hilfe von Wasserstoff bei etwa 750° unter Vermeidung der ohne Verzinnung auftretenden Kohlenstoffabscheidung die Phenole zu Benzol und Toluol, zum Teil mit theoretischer Ausbeute zu reduzieren. Wir stellten auf diese Weise nicht nur aus Steinkohlenphenolen thiophenfreies Benzol her, sondern wir zeigten auch, daß man Braunkohlenbenzol gewinnen kann, indem man die Kreosote des Braunkohlenteeres nach unserer Methode reduziert. Später gelang es mir²¹⁾ dann noch, die manchmal schwer ausführbare innere Verzinnung durch eine Schwefelung der inneren Eisenrohrwände zu ersetzen.

Damit war aber die Frage nach einer zweckmäßigen Abtrennung der Phenole von den Kohlenwasserstoffen, die der Umwandlung der Phenole in Benzol vorhergehen mußte, noch nicht gelöst, denn wir glaubten, daß für diese Zwecke die übliche Verwendung von Natronlauge durch eine möglichst rein physikalische Methode ersetzt werden sollte. Eine solche fand sich²²⁾ schließlich durch die Verwendung von überhitztem Wasser als Lösungsmittel für die Phenole, und in der Tat gelang es, durch Anwendung von Wasser und einer Temperatur von etwa 220°, wozu natürlich eine Druckapparatur nötig war, die Trennung, und zwar in kontinuierlichem Betrieb durchzuführen. In Wasser von 220° lösten sich die Phenole auf, während die Kohlenwasserstoffe zurückblieben. Beim Abkühlen des Wassers fielen dann die Phenole aus.

Damit waren neue Wege zu einer großzügigen Verarbeitung der Urteere gegeben, aber die Steinkohlenurteererzeugung in der Technik hat bisher nur ein relativ geringes Ausmaß erreicht. Während des Krieges handelte es sich darum, flüssige Betriebsstoffe gewissermaßen um jeden Preis zu erzeugen. Die Qualität des Destillationsrückstandes der Kohle, des Halbkokses, war damals von untergeordneter Wichtigkeit. Nach dem Kriege haben sich jedoch die Verhältnisse naturgemäß

wieder geändert. Jetzt muß in erster Linie dafür gesorgt werden, daß der entstehende Halbkoks in solcher Qualität anfällt, daß er wertvoller ist als die angewandte Kohle und durch seinen Verkaufspreis die Kosten des Verfahrens decken kann, so daß die Teere bzw. Öle als Gewinn verbleiben. Diese Frage kann zwar durch geeignete Mischungsverhältnisse zwischen den einzelnen Kohlen gefördert werden, muß aber im wesentlichen durch eine zweckmäßige Ofenkonstruktion ihre Lösung finden. Da also die weitere Entwicklung der Schaffung von flüssigen Betriebsstoffen auf dem Wege der Tieftemperaturverkokung Aufgabe der Ingenieure geworden ist, haben wir als Chemiker uns dem Studium solcher chemischer Möglichkeiten zugewendet, die nicht von der Qualität eines Destillationsrückstandes abhängig sind. Solche liegen vor in der Hydrierung der Kohle unter hohem Druck und anderseits auf dem Gebiete der Synthese, ausgehend vom Kohlenoxyd, welches ja leicht durch restlose Vergasung von Kohlen oder Koks zu erhalten ist.

Auf dem Gebiete der Hydrierung der Kohlen unter hohem Druck habe ich mit H. Schrader^{22a)} umfangreiche vergleichende Untersuchungen über die relative Hydrierbarkeit der verschiedensten Kohlen, des Torfes und der Holzsubstanz ausgeführt, weil es uns interessierte, festzustellen, welche Kohlenarten sich für das Bergius-Verfahren besonders eignen. Wir fanden, daß vor allem mitteldeutsche und rheinische Braunkohlen dafür geeignet sind. Eine andere Reihe von Untersuchungen befaßte sich mit dem Ersatz des unter hohem Druck stehenden Wasserstoffes durch andere Hydrierungsmittel. So fanden wir unter den von uns benutzten keineswegs besonders günstigen Bedingungen, daß Kohlenoxyd unter hohem Druck in Gegenwart von Feuchtigkeit günstiger als Wasserstoff wirkt. Ähnliches stellten wir fest für die Wirkung von Formiat + Wasser (vgl. D. R. P. 370 975 u. 382 367). Nachdem gefunden war, daß Wasserstoff unter Druck fähig ist, Bicarbonatlösungen teilweise zu Formiat zu reduzieren, setzten wir²³⁾ der zu hydrierenden Kohle Bicarbonatlösung zu und preßten Wasserstoff mit hohem Druck darauf. Es zeigte sich, daß die Hydrierung bei Gegenwart von Bicarbonat sehr viel besser verlief, als bei Verwendung von hochkomprimiertem Wasserstoff allein.

Bei der technischen Ausübung des Bergius-Verfahrens wird so gearbeitet, daß die Kohle in feinkörnigem Zustand mit etwa 30% Öl oder Teer gemengt zu einer dicken Paste verknnetet wird, die es gestattet, sie in die Hochdruckapparatur während des Betriebes einzupressen. In dem durch die Kohlehydrierung auf solche Weise erhaltenen Öl ist naturgemäß sowohl das ursprünglich beigemengte Öl enthalten als auch die Urteole, die sonst bei der Verschmelzung derselben Kohle entstehen. Denn die Temperatur, bei der der Bergius-Prozeß ausgeführt wird, deckt sich ziemlich mit derjenigen, welche für die Tieftemperaturverkokung der Kohle, also für die Gewinnung des Urteers notwendig ist. Um daher in unserem Urteil weder durch das beigemengte Öl noch durch den Urteer bzw. deren Hydrierungsprodukte getäuscht zu werden, haben wir²⁴⁾ die Hydrierung ohne Beimengung von Öl vorgenommen. Ferner unterwarfen wir die für die Hydrierung benutzte Braunkohle vorher einer vollständigen Destillation bei 460°, bis keine Spur von Teer sich mehr bildete. Mit dem dadurch erzeugten Halbkoks führten wir nach-

¹⁷⁾ Abh. Kohle 3, 325 [1918].

¹⁸⁾ Abh. Kohle 1, 211 [1915/16]; 2, 36 [1917]; 3, 122 [1918].

¹⁹⁾ Abh. Kohle 6, 145 [1921].

²⁰⁾ Abh. Kohle 4, 373 [1919]; 5, 413 [1920]; 6, 128 [1921]; Brennstoff-Chemie 3, 289, 305, 307 [1922].

²¹⁾ Brennstoff-Chemie 4, 309 [1923].

²²⁾ Brennstoff-Chemie 4, 225, 241 [1923].

^{22a)} Brennstoff-Chemie 2, 161, 257 [1921].

²³⁾ Abh. Kohle 7, 141 [1922/23].

²⁴⁾ Brennstoff-Chemie 6, 69 [1925].

her die Hydrierung ebenfalls bei 460° durch. Auf diese Weise konnten wir uns einwandfrei davon überzeugen, daß sich ein Drittel bis die Hälfte der Kohle in ölartige Stoffe umwandeln läßt. Diese ölartigen Stoffe hatten insofern den Charakter von Teerölen, als ihr Kohlenwasserstoffanteil offenbar cyclischer, weitgehend hydroaromatischer Natur ist und in seinen mittleren Fraktionen von etwa 20% Phenolen²⁵⁾ begleitet war.

Das letztere Ergebnis zeigt einerseits, daß der im Halbkoks bekannterweise noch in gebundener Form enthaltene Sauerstoff bei der Hydrierung sich zum mindesten teilweise in Form von Phenolen wiederfindet, und insgesamt liefern die Versuche einen neuen Hinweis darauf, daß der Hauptbestandteil der Kohlen, die sogenannte Humussubstanz cyclische Struktur hat, in Übereinstimmung mit unseren Befunden bei der Druckoxydation.

Eine weitere Möglichkeit, um zu flüssigen brennbaren Stoffen, ausgehend von der Kohle, zu kommen, war auf dem Umwege über die Vergasung von Kohlen oder Koks gegeben, und zwar durch das bei der Vergasung leicht erhältliche Kohlenoxyd. In Gemeinschaft mit H. Tropsch habe ich²⁶⁾ zunächst Untersuchungen über die Bildung der Formiate durch Kohlenoxyd unter Druck und über ihre thermische Zersetzung bei gewöhnlichem Druck ausgeführt. Wir haben schließlich in dem Calciumformiat ein Formiat gefunden, das sich unter Druck nicht nur leicht herstellen, sondern auch mit Vorteil durch Hitze unter Bildung brennbarer flüssiger Stoffe zersetzen läßt, in einer im Prinzip schon lang bekannten Weise. Wir beabsichtigten nun, die Bildung und thermische Zersetzung von Formaten in einem Prozeß zu vereinigen, was schließlich darauf hinaus lief, den Versuch zu machen, Kohlenoxyd mit Wasserdampf unter Druck bei einer solchen Temperatur auf basische Stoffe einwirken zu lassen, daß Formate als Zwischenkörper gebildet werden konnten. Beim Studium in der Literatur stießen wir auf das aus dem Jahre 1913 stammende D. R. P. 293 787 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, nach welchem Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Druck über die verschiedensten Katalysatoren geleitet werden. In den Ausführungsbeispielen dieser Patentschrift wird angegeben, daß Kohlenoxyd im Überschuß verwendet werden soll, und daß seine Reaktionsprodukte aus einer wässrigen und einer öligen Schicht bestehen, welche letztere vorwiegend gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, daneben aber auch noch Sauerstoffderivate enthalte. Von einer Ausübung dieses Verfahrens war der Öffentlichkeit und uns damals nichts bekannt. Auch fand sich in der Literatur keine einzige Notiz, welche diesen Gegenstand betraf, außer der schon erwähnten Patentschrift. Wir versuchten nach den Angaben der Patentschrift zu arbeiten, hatten jedoch zuerst viele Schwierigkeiten dadurch, daß das Kohlenoxyd nach der Reaktion $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff die Kontaktrohren zuviel verstopfte. Wir sind deshalb dazu übergegangen, anstatt mit dem empfohlenen Kohlenoxyd-überschuß mit Wasserstoffüberschuß zu arbeiten, zumal man denken konnte, daß bei Wasserstoffüberschuß Kohlenwasserstoffe sich besser erzeugen ließen²⁷⁾. Unsere Verwunderung war deshalb nicht klein, als sich herausstellte, daß die sogenannte ölige Schicht, die wir erhalten, praktisch gar keine Kohlenwasserstoffe enthielt, sondern fast ausschließlich Sauerstoffverbindun-

²⁵⁾ Brennstoff-Chemie 6, 143 [1925].

²⁶⁾ Abh. Kohle 6, 330, 355 [1921].

²⁷⁾ Brennstoff-Chemie 4, 276 [1923]; 5, 201 [1924]; B. 56, 2428 [1923].

gen, nämlich höhere Alkohole, Ketone, aber auch Aldehyde und Säuren. Wir gaben diesem Gemisch der Kürze halber den Namen Synthol. Als Kontakt hatten wir alkalisches Eisen benutzt, infolgedessen enthielt unsere ölige Schicht auch immer etwas Eisencarbonyl. Durch Versuche, bei welchen wir die Art der Alkalisierung des Eisenkontaktes variierten, stellten wir fest, daß bei Gegenwart von schwachen Basen nur wasserlösliche organische Produkte auftreten, während die ölige Schicht verschwand, daß aber die ölige Schicht um so mehr bevorzugt, und die Polymerisation um so höher hinaufgetrieben wurde, je stärker die zur Alkalisierung benutzte Base war²⁸⁾. Die merkwürdige Beobachtung, daß bei Wasserstoffüberschuß fast ausschließlich sauerstoffhaltige Produkte auftreten, während nach Angabe der B. A. S. F. bei Kohlenoxydüberschuß Kohlenwasserstoffe entstehen, erklärt sich wohl so, daß das Kohlenoxyd bei etwa 400° auf die primär entstehenden Alkohole unter Oleinbildung wasserentziehend wirkt, d. h. mit den Alkoholen ähnlich reagiert, wie mit Wasserdampf, nämlich die Elemente des Wassers unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff den Alkoholen entzieht. Ist der Kohlenoxydüberschuß nicht da, dann bleiben die primären Produkte, die Alkohole, erhalten.

Mit der öligen Schicht, die im wesentlichen unter 200° siedet, haben wir Fahrversuche gemacht und festgestellt, daß sie recht gut als Motorbetriebsmittel zu gebrauchen ist. Wir haben ferner vor einigen Jahren schon veröffentlicht, daß sich das sogenannte Synthol auf verhältnismäßig einfache Weise durch Erhitzen unter Druck in Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} umwandeln läßt²⁹⁾.

Herr Mittasch von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hat im vergangenen Winter in der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen Vortrag über Katalyse gehalten und dabei genau dieselben Verbindungen, die wir für die Zusammensetzung des Synthols ermittelt hatten, wiedergegeben. Wir waren es, die diese Zusammensetzung festgestellt und schon einige Jahre vorher veröffentlicht hatten. Solche Verbindungen, die wir seinerzeit vergeblich gesucht, wie Isopropylalkohol und n -Buttersäure, sind auch in seiner Aufstellung nicht enthalten^{29a)}.

Zum ersten Male berichtete ich über unsere Versuche in der Sitzung unseres Kuratoriums im Dezember 1922 und wies auf die Wichtigkeit der Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds zu flüssigen Motorbetriebsstoffen hin. Als ich im Januar 1923 gelegentlich der Hauptversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Berlin in einer von einem Mitglied unseres Kuratoriums mit der maßgebendsten Persönlichkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik herbeigeführten Unterredung auf die Möglichkeit des Ausbaues dieser Versuche zu einer Quelle flüssiger Motorbetriebsstoffe hinwies, wurde mir entgegnet, daß es sei das Verfahren viel zu teuer und für chemische Zwecke komme es nicht in Frage, weil es keine einheitlichen Verbindungen, die sich chemisch verwerten ließen, liefe. Es sei beispielsweise besser, Methylalkohol auf dem Wege über das Lithiumformiat herzustellen. Noch im gleichen Jahre zog die BASF die Lithiumformiat-anmeldung³⁰⁾ zurück und meldete nach jahrelanger Pause eine Reihe von Patenten auf dem Gebiete der

²⁸⁾ D. R. P. 411 216 vom 3. 11. 1922.

²⁹⁾ Brennstoff-Chemie 4, 281 [1923].

^{29a)} Vgl. B. 59, 30 [1926].

³⁰⁾ Patentanm. B. 91 809, Kl. 120, siehe Friedländer, 14, 127.

Hochdruckkatalyse des Kohlenoxyds an und begann mit der Fabrikation des Methanols.

Was wir also gegenüber den Angaben des D. R. P. 293 787 Neues gefunden hatten, ist kurz folgendes: 1. die allgemeine Beobachtung, daß überraschenderweise bei Wasserstoffüberschuß Sauerstoffverbindungen auftreten, 2. die Zusammensetzung der ölichen und wässrigen Schicht, 3. daß die Polymerisation um so höher getrieben werden kann, je stärker die zur Alkalisierung des Kontaktes benutzte Base ist, 4. daß die ölige Schicht, das sogenannte Synthol, sehr gut als Motorbetriebsstoff benutzbar ist und 5. daß diese Öle durch Druckerhitzung in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können.

Während nun die Kohlenindustrie, der etwaige technische Ergebnisse der Arbeiten unseres Institutes in erster Linie zugute kommen sollen, beispielsweise hinsichtlich der Ölgewinnung durch Destillation der Kohle bei niedriger Temperatur freie Hand hatte, hatte sie es nicht bei der Hochdruckhydrierung der Kohle nach Bergius und auch nicht bei der Hochdruckhydrierung des Kohlenoxyds. Diese beiden grundlegenden Patente sind schon im Jahre 1913 genommen zu einer Zeit, als unser Institut noch nicht bestand. Unser Bestreben, ein selbständiges neues Verfahren auszuarbeiten, war deshalb verständlich. Auch war dabei anzustreben, die Komplikationen der Hochdrucktechnik möglichst zu vermeiden. Unter Benutzung unserer bisherigen Erfahrungen gelang es H. Tropsch und mir³¹⁾, ausgehend von den bekannten Versuchen von Sabatier und Senderens, die Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds durch Wasserstoff auch bei gewöhnlichem Druck so zu leiten, daß an Stelle des Methans, welches Sabatier ausschließlich erhalten hatte, höhere Kohlenwasserstoffe auftraten. So waren wir unabhängig von den beiden Hochdruckverfahren geworden. Der Kernpunkt unserer Beobachtungen ist der, daß man mit der Temperatur unterhalb derjenigen bleiben muß, bei der der betreffende Katalysator ausschließlich Methan erzeugt, daß man jedoch nicht so tief gehen darf, daß man in ein Gebiet kommt, auf dem der Katalysator nicht mehr wirksam ist, mit anderen Worten, die Reaktion überhaupt einschläft. Dabei muß man selbstverständlich dafür sorgen, daß die als richtig erkannte Temperatur auf der ganzen Länge des Kontaktes aufrecht erhalten wird und daß keine Stellen höherer Temperatur vorhanden sind, welche den Erfolg wieder vernichten können.

Am leichtesten sind auf diese Weise Kohlenwasserstoffe mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen zu erzeugen, also Propan und Butan, die noch gasförmig sind. Dabei sind Katalysatoren, die nicht gerade den besten Methanbildner, das Nickel, sondern Eisen oder Kobalt enthalten, anzuwenden. Das Auftreten von Benzin, Petroleum und festem Paraffin kann durch Zusätze, die schon in geringen Mengen wirken, begünstigt werden, sie wird aber nicht absolut notwendig. Im allgemeinen bestätigen sich unsere Erfahrungen, die wir auf dem Gebiete des Synthols gemacht haben, daß die Polymerisation um so höher getrieben wird, je stärker die zu dem Kontakt zugesetzte Base ist. Es würde im Rahmen dieses kurzen Vortrages zu weit führen, wenn ich alle Einzelheiten besprechen wollte, die hier interessieren. Ich will nur darauf hinweisen, daß die erzeugten Produkte, da das zur Anwendung kommende Wassergas vorher auf das sorgfältigste, aber auch auf das einfachste von allen Schwefelverbindungen gereinigt wird, sofort chemisch

rein sind. Das erzeugte Benzin, welches mit aktiver Kohle aus dem Reaktionsgas herausgenommen und aus diesem in der üblichen Weise wieder ausgetrieben wird, siedet in der Hauptsache unter 100°, ist vollkommen wasserklar und unveränderlich und entspricht dem sogenannten Luxusbenzin. Ähnliches gilt für das Petroleum und das Paraffin, wenigstens wenn während des Bildungsvorganges die Hydrierungsgeschwindigkeit zur Polymerisationsgeschwindigkeit richtig abgestimmt ist. Wir sind zur Zeit mit der Montage einer Versuchsanlage beschäftigt, so daß wir bereits im nächsten Jahre über einen kleinen technischen Probebetrieb berichten können.

Schließlich sei noch eines Problemis gedacht, das ebenfalls das Kohlenoxyd betrifft, nämlich die Herstellung von reinem Kohlenstoff. Schon oft ist der Wunsch, reinen, bei niedriger Temperatur hergestellten Kohlenstoff studieren zu können, bei uns aufgetaucht, und anderseits ist schon häufig aus der Eisenindustrie der Ruf nach der Entschwefelung des Zechenkokes laut geworden. Den einzigen gründlichen Weg, den ich zur Lösung dieser Frage sehe, ist die Vergasung des Koks zu Kohlenoxyd, die katalytische Zerlegung des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff und Kohlensäure und die Regeneration des Kohlenoxyds durch die Einwirkung der entstandenen Kohlensäure auf glühenden Koks. Das Verfahren würde also an und für sich einen vollständigen Kreisprozeß bedeuten. Der Koksgenerator würde intermittierend mit Luft heiß geblasen werden, und im übrigen würde die durch den katalytischen Zerfall des Kohlenoxyds entstandene Kohlensäure dazu benutzt werden, Kohlenstoff aufzunehmen und wieder abzuscheiden. Die in jedem Lehrbuch der Chemie aufgeführte Reaktion $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ist in größerem Maßstabe nicht so leicht durchzuführen, wie man denken könnte. Zur Probe stelle man jemanden die Aufgabe, 1 kg Kohlenstoff dadurch herzustellen, daß er zunächst Kohlensäure über glühenden Koks leitet und dann das Kohlenoxyd katalytisch zum Zerfall bringt. Der Versuch wird aller Voraussicht nach daran scheitern, daß das feinverteilte Eisen, welches der Betreffende als Kontakt für die Katalyse verwenden muß, wenn er nicht ein anderes Metall der Eisengruppe vorzieht, in seiner katalytischen Tätigkeit bald vergiftet wird durch die geringe Menge von Schwefelverbindungen, welche sich in dem auf technischem Wege erzeugten Gas befinden. Mit anderen Worten, auch bei diesem Prozeß ist eine wesentliche Voraussetzung eine gründliche und einfache Reinigung des Gases von allen Schwefelverbindungen. Dann macht es auch keine Schwierigkeiten, absolut schwefelfreien Kohlenstoff herzustellen, der allerdings immer einige Prozente Eisen enthält, die von dem Katalysator herstammen. Für die Zwecke der Eisenindustrie schadet der Eisengehalt nichts und für andere Zwecke kann er leicht durch Salzsäure entfernt werden.

Es war mir in der kurzen Zeit eines Vortrages nur möglich, diejenigen Forschungsarbeiten anzudeuten, denen ich besondere Wichtigkeit beilege. Zahlreiche andere Arbeiten findet man in den sieben Bänden der „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ und in der Zeitschrift „Brennstoff-Chemie“. Ich könnte obige Übersicht über die Tätigkeit in den Jahren 1914 bis 1926 nicht geben, wenn ich mich nicht der Hilfe ausgezeichneter Mitarbeiter hätte erfreuen können, trotz aller Schwierigkeiten, die Weltkrieg, Revolution, rote Armee, fremde Besatzung, Ruhrkampf und Inflation mit sich brachten. Dies in Dankbarkeit hervorzuheben, möchte ich nicht unterlassen.

[A. 270.]

³¹⁾ Brennstoff-Chemie 7, 97, 299 [1926]; B. 59, 830, 832, 923 [1926].