

Chemie und Kohle.

Von Prof. Dr. F. FISCHER, Mülheim (Ruhr).

Vortrag auf der 40. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen.

(Eingeg. 11. Juni 1927.)

Bereits im vergangenen Jahrhundert begann man, sich mit den chemischen Eigenschaften der Kohle zu beschäftigen. Jedoch war die Aufmerksamkeit noch vorwiegend auf die Analyse und den Heizwert der Kohle und auf die Ermittlung wichtiger technischer Eigenschaften, wie Eignung zu den verschiedenen Heizarten, zur Verkokung und zum Generatorbetrieb, gerichtet. Das allerdings heute veraltete Buch „Steinkohlen-Chemie“ von Muck und die Muck'sche Tiegelprobe erinnern uns an den bekanntesten Vertreter aus jener Zeit, der von 1871—1891 das Laboratorium der Bergschule in Bochum leitete. Aber man darf wohl sagen, daß sich seitdem die Richtung der Forschung stark geändert hat, wobei die Kohle langsam aber sicher in die Stellung eines der wichtigsten chemischen Rohstoffe einrückte. Einstweilen jedoch, und wohl noch für recht lange Zeit, wird der Hauptwert der Kohle nach wie vor in ihrer Heizkraft liegen; denn wenige Prozente der deutschen Kohlenförderung reichen dazu aus, um die Produkte herzustellen, deren künstliche Herstellung aus Kohle uns bisher möglich und nützlich ist.

Aber gerade der Umstand, daß wir alle das sichere Gefühl haben, daß wir uns mit der chemischen Kohlenausnutzung am Anfang und nicht am Ende einer Entwicklung befinden, läßt es angezeigt erscheinen, sich über die Ergebnisse und Möglichkeiten auf dem Gebiete der Kohlenchemie klar zu werden.

I.

Was ist nun eigentlich vom chemischen Standpunkte aus Kohle, was ist für alle Kohlenarten, Braunkohle und Steinkohle, gemeinsam und charakteristisch? Am einfachsten ist es, hier eine negative Antwort zu geben, keine der genannten Arten besteht nämlich aus elementarem Kohlenstoff oder enthält beträchtliche Mengen von solchem. Der Beweis ist, abgesehen von der Analyse und dem chemischen Verhalten, leicht dadurch zu führen, daß alle diese Kohlen Nichtleiter der Elektrizität sind im Gegensatz zum schwarzen amorphen Kohlenstoff und dem Graphit. Sämtliche Kohlenarten, selbst die kohlenstoffreichsten, sind Gemische von Kohlenstoffverbindungen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; dazu kommen noch stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen. Niemals aber besteht eine in der Natur vorkommende Kohle aus einer einheitlichen chemischen Verbindung. Deshalb sind alle Versuche, eine chemische Formel für die Kohle aufzustellen, überflüssig. Dagegen ist es möglich, daß jede Kohle gewisse Quantitäten einheitlicher oder verwandter Verbindungen enthält, die sich von den Verbindungsgruppen ableiten, die im Holze und gewissen Pflanzen vorhanden sind, welche als die Ursprungsstoffe für die Kohle zu gelten haben. So finden wir in den Kohlen Verbindungsgruppen, die sich von der Holzsubstanz ableiten, andere, die von Wachsen, Harzen und stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen abstammen dürften. Die ersteren nennen wir den Humusanteil, die anderen das Bitumen der Kohle.

a) Die Struktur der Kohle erweist sich bei genauer mikroskopischer Untersuchung keineswegs als amorph. Es hat sich ergeben, daß man überall Reste pflanzlicher Struktur findet, so daß kein Zweifel übrigbleibt, daß die Kohlen sich aus pflanzlichem Material, und zwar in erster Linie aus Holz gebildet haben. Bei den am häufigsten vorkommenden Steinkohlen hat man bei uns schon lange unterschieden Glanzkohle, Mattkohle und mineralische Holzkohle, was den englischen Bezeichnungen bright coal, dull coal und mother of coal entspricht. Vor einigen Jahren hat man in England geglaubt, vier Substanzen in der Steinkohle unterscheiden zu sollen, nämlich Clarain, Durain, Fusain und Vitrain. Die ersten drei decken sich mit den bereits genannten deutschen und englischen Bezeichnungen; in dem Vitrain wollte man eine glasig strukturlose Masse entdeckt haben. Durch die Untersuchungen des Bureau of Mines ist jedoch gezeigt worden, daß auch das Vitrain bei entsprechender Vergrößerung Struktur zeigt und damit als Besonderheit wegfällt, so daß es also bei den drei schon dem bloßen Auge als verschieden ersichtlichen Bestandteilen bleibt.

Die ersichtliche Verschiedenheit sagt natürlich gar nicht, daß jeder von den drei Stoffen von den anderen chemisch verschieden, aber für sich chemisch einheitlich sei. Dafür haben wir bis jetzt keinerlei Anhalt. Es ist nur festgestellt worden, daß die Glanzkohle vorwiegend einen Bestandteil (Anthraxylon) enthält, der ausgesprochene Holzstruktur zeigt, während die Mattkohle vorwiegend aus einem Gemisch verschiedenartigen Materials besteht, das fast strukturlos geworden ist, aber doch noch die Herkunft von Sporen, Pollen, Harz- und Wachsresten und etwas Holzsubstanz erkennen läßt.

Wenn auch die mikroskopischen Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Kohlen nur teilweise Auskunft geben können, so sagen sie uns immerhin eins, was auch vom chemischen Standpunkt aus richtig ist, nämlich, daß sich die Kohle vorwiegend aus Holz gebildet hat, also einer Substanz, deren Hauptbestandteil zwar die Cellulose ist, die aber noch 30—40% Lignin neben relativ geringen Mengen von Wachsen und Harzen und von stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen enthält. Zwar ist die Debatte über die Molekulargröße der Cellulose und die Konstitution des Ligninmoleküls noch keineswegs geschlossen, jedoch steht fest, daß das Lignin zum mindesten teilweise cyclischer Natur ist, die Cellulose aber nicht.

b) Es sind noch keine zehn Jahre her, da wurde noch allgemein angenommen, die Kohlen hätten sich aus Cellulose gebildet. Man hat versucht, die Kohlenbildung aus Cellulose künstlich nachzumachen, und hat sogar, ausgehend von einer Celluloseformel, eine Formel für die Kohlen abgeleitet. Man wußte damals noch nicht, daß die Kohle vorwiegend aus Holz, also aus ligninhaltigem Material, entstanden ist, und hat die Kohlenbildung rein physikalisch aufgefaßt, während uns heute klar ist, daß die Kohlenbildung mit einem biologischen Vorgang begonnen hat. Ich will der Kürze halber mich auf die neuesten Arbeiten auf dem Gebiete, und zwar auf die

von Bray und Andrews, beschränken, welche die Bildung der Huminsubstanzen aus Holz (die Huminsubstanzen sind die Vorläufer der Kohlen) quantitativ nachmachen. Die beiden Forscher verwendeten abgewogene Mengen von gesundem Holz mit einem Lignin-gehalt von 29,7% und einem Cellulosegehalt von 60% und übertrugen auf diese Pilze, die sie von Holz entnommen hatten, welches in gewöhnlicher Vermoderung begriffen war. Das Ergebnis der Versuche ist das, daß nach drei Jahren nur noch der zehnte Teil der ursprünglichen Cellulose übrig war, das Lignin jedoch noch vollkommen, und zwar in alkalilöslicher Form. Diese Versuche von Bray und Andrews sind eine ausgezeichnete Stütze für die Theorie, die Schrader und ich früher aufgestellt hatten, nämlich vorzugsweise, daß sich die Kohlen nicht aus der Cellulose, sondern aus dem biologisch resistenteren Holzbestandteil, dem Lignin, gebildet haben müssen. In dieses Kapitel gehört auch eine andere interessante Feststellung, die in unserem Institut gemacht worden ist, nämlich daß die hochmolekularen Fettsäuren, die zum Teil verestert, zum Teil frei in dem Montanwachs der Braunkohle vorhanden sind, ungeradzahlige Kohlenstoffatome haben, nämlich C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} , während man geradzahlige Fettsäuren nicht mehr findet. Man geht wohl nicht fehl, wenn man auch hier annimmt, daß mit Beginn des Holzerfalls und der Vermoderung eine biologische Aussiebung einsetzte, bei der Cellulose und die geradzahligen Fettsäuren verschwanden, während das Lignin mit seiner cyclischen Struktur und die unverdaulichen ungeradzahligen Fettsäuren zurückblieben. Ich möchte deshalb die Frage nach dem Ausgangsmaterial für die Kohlen dahin beantworten, daß ich sage, daß bei der Häufung des Moders in den feuchten Urwäldern das biologisch schwer Zerstörbare zunächst als Humusschicht angesammelt wurde, sich aus deren aus dem Lignin entstandenen Huminsäuren später je nach der geothermischen Tiefenstufe, in welche diese Schichten durch Ueberdeckung gelangten, Braunkohlen oder Steinkohlen oder deren Zwischenstufen gebildet haben.

Nach dieser Auffassung müßte sich in der Hauptmasse der Kohlen, der Humussubstanz, die cyclische Struktur des Lignins bis zu einem gewissen Grade erhalten haben, und im Bitumen müßten noch die biologisch resistenten Fettsäuren zu finden sein, allerdings unter der Voraussetzung, daß bei der Kohlenbildung keine gar zu gewaltsamen Einwirkungen auf das kohlenbildende Material mehr stattgefunden haben. Und in der Tat weist alles darauf hin, daß trotz der viele hundert Meter betragenden Überdeckung mancher Kohlenflöze, trotz der Faltungen und Verwerfungen im Kohlengebirge doch nie hohe Hitzegrade aufgetreten sind, aus dem einfachen Grunde, weil diese Vorgänge sich langsam vollzogen haben, wodurch Zeit genug blieb, die durch Reibung und Pressung auftretenden Kalorien abzuleiten, so daß keine Wärmestauung und damit höhere Temperatur eintrat. Für diese Anschauung spricht auch der Umstand, daß fast alle Kohlen heute noch Substanzen enthalten, die bei 300° bereits zerfallen, und daß der durch Destillation aus den Kohlen erhältliche Urteer, wie wir selbst festgestellt haben, optisch aktiv ist.

Wenn wir nun aber annehmen dürfen, daß in dem Humusanteil der Kohlen die cyclische Struktur des Lignins noch erhalten ist, so hat das seine Bedeutung hinsichtlich der Produkte, deren chemische Herstellung aus Kohle wir erwarten können. Wir können nicht erwarten, daß wir durch irgendwelche einfache Prozesse

aus Kohlen Cellulose rekonstruieren oder Zucker herstellen können. Dieser direkte Weg ist nach unserer Theorie versperrt, aber es existiert ein indirekter mittels der Synthese über das Kohlenoxyd, den synthetischen Methylalkohol oder den synthetischen Formaldehyd. Dagegen können wir aus der Kohle direkt die Herstellung aromatischer und hydroaromatischer Produkte erwarten, wenn wir unter dem Namen Kohle hier den Humusanteil der Kohlen verstehen und von dem Bitumen der Kohle der Zeitersparnis halber heute absehen.

Ich habe schon angedeutet, daß man annehmen muß, daß aus den Huminsäuren sich die Hauptsubstanz der sogenannten Humuskohlen bildet, also der verbreitetsten Braunkohlen und der Steinkohlen. Die Weiterentwicklung von der Huminsäure bis zum Anthrazit denkt man sich heute so, daß durch Abspaltung von Kohlensäure, Wasser und von Methan eine immer stärkere Anreicherung des Kohlenstoffgehalts stattfand, ein Vorgang, der bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam verläuft, aber um so schneller abrollt, je höherer Temperatur das kohlenbildende Material in der Erde ausgesetzt ist, d. h. je dicker das Deckgebirge, wenn auch nur vorübergehend, gewesen ist. Das geologische Alter der Formation, in welcher die Kohle vorkommt, ist dementsprechend im allgemeinen maßgebend für die Inkohlungsstufe, bei der sich das Material auf seinem Wege von der Huminsäure zum Anthrazit befindet. Ebenso wie es in der Umgebung von Basaltdurchbrüchen Fälle gibt, wo die Inkohlung infolge der Temperatursteigerung viel weiter fortgeschritten ist, als der geologischen Formation entspricht, so kommt es auch vor, daß man beispielsweise Braunkohlen in Formationen findet, die viel älter als das Carbon sind, und zwar deshalb, weil zufällig diese geologisch uralten Schichten immer nahe der Erdoberfläche gelegen haben und nie von starkem Deckgebirge überdeckt waren, infolgedessen auch durch die Erdwärme nie erheblich erwärmt werden konnten.

c) Wir haben bisher gesehen, daß die mikroskopische Untersuchung sagt, die Kohle sei im wesentlichen aus holzartigem Material entstanden, und wir haben aus biologischen Versuchen erfahren, daß dabei in erster Linie nicht die Cellulose, sondern das Lignin der Ausgangspunkt war. Wir haben daraus den Schluß gezogen, daß dann im Humusanteil der Braunkohlen und der Steinkohlen die cyclische Struktur, die ursprünglich dem Lignin angehörte, noch bemerkbar sein muß. Die chemischen Aufschlußmethoden bilden die dritte Möglichkeit, um die Frage zu beantworten: Was ist die Kohle eigentlich im chemischen Sinne? Und hier ist festgestellt worden, daß durch sorgfältigen oxydativen Abbau bei allen Kohlen, den natürlichen Huminsäuren und dem Lignin die verschiedensten Benzol-carbonsäuren gefaßt werden können. Andererseits ist festgestellt worden, daß man durch hydrierenden Abbau nach Bergius vorwiegend hydroaromatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole erhält. Es liegt noch eine reiche Zahl anderer Beobachtungen vor, die uns in dem Glauben an den cyclischen Charakter des Humusanteils der Kohle bestärken, gegen deren Beweiskraft man zwar da und dort etwas einwenden könnte, die aber in ihrer Masse erdrückend wirken. Es soll nicht verschwiegen werden, daß man bis heute keineswegs hinter die exakte chemische Konstitution der großen Moleküle gekommen ist, um die es sich bei den Humussäuren und ihren Abkömmlingen, den Humussubstanzen der Kohle, handelt. Aber dies ist

nicht verwunderlich; die Chemie ist ja heute auch noch nicht der Konstitution der Ligninarten sicher, aus denen nach unserer Theorie die Huminsäuren entstanden sind.

II.

Nachdem ich im vorstehenden versucht habe, die Frage zu beantworten, was ist nun eigentlich die Kohle, möchte ich im folgenden an Hand der gewonnenen Erkenntnisse die Methoden der chemischen Kohlenverarbeitung erläutern. Hierzu stehen zwei grundsätzlich verschiedene Wege zur Verfügung. Man kann nämlich von der Kohle selbst oder deren Bestandteilen oder deren Halbkoks ausgehen, wobei es sich im wesentlichen um Abbaureaktionen handeln dürfte, oder aber man kann von den Vergasungsprodukten der Kohle ausgehen, und zwar in erster Linie vom Kohlenoxyd, und beschreitet dabei den Weg der systematischen Synthese. Ich unterlasse aber mit Absicht, an dieser Stelle auf die sogenannte trockene Destillation der Kohle einzugehen, so wie sie schon seit langem und in großem Maßstabe in den Gasanstalten und Kokereien ausgeübt wird. Ich kann dies um so mehr tun, als ich diese Prozesse als bekannt voraussetzen darf, und weil bei ihnen das erstrebte Produkt in einen Fall ein möglichst guter Koks, im anderen Falle möglichst viel Leuchtgas ist, während Teer, Benzol und Ammoniak bei dieser Industrie die Rolle von Nebenprodukten spielen. Ich möchte heute auch nicht über die Destillation der Kohle bei niedriger Temperatur sprechen, wenn auch bei ihr mehr Teer und solcher von anderen Eigenschaften als bei hoher Temperatur gewonnen wird. Auch bei ihr haben wir es im wesentlichen mit einem thermischen Zerfall, nicht aber mit überlegter Einwirkung irgendeines chemischen Reagenzes auf Kohle zu tun.

a) Die einfachste Art, andere chemische Stoffe aus Kohle herzustellen, besteht in der Einwirkung von Sauerstoff. Allerdings muß dabei Sorge getragen werden, daß sich die Einwirkung bei niedriger Temperatur vollzieht, damit nicht durch Temperatursteigerung schließlich Entflammung und die bekannte Verbrennung stattfindet. Um trotzdem eine rasche Einwirkung zu erhalten, haben wir seinerzeit in unserem Institut die verschiedenen Kohlen der sogenannten Druckoxydation unterworfen, die darin bestand, daß die Kohle in druckfesten Apparaten in Natriumcarbonatlösung suspendiert und bei einer über dem Siedepunkt des Wassers gelegenen Temperatur mit komprimierter Luft behandelt wurde. So gelang es, die Kohle vollständig aufzulösen und in wasserlösliche, aber nicht flüchtige Säuren überzuführen, die, wenn der Abbau genügend weit getrieben wird, Benzol-carbonsäuren liefern. Diese Einwirkung von Sauerstoff auf Kohle hat bisher keine praktische Anwendung gefunden, da man dabei auf Produkte stößt, nach deren Verwendbarkeit man sich erst umsehen mußte.

b) Anders liegt es bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle. Es war schon von Berthelot vor beinahe 60 Jahren festgestellt worden, daß kohlenartige Substanz, darunter auch Steinkohle, durch den Wasserstoff von hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure unter Druck zu ölartigen Produkten reduziert bzw. hydriert werden kann. So erhielt er aus einer Steinkohle, die vor der Behandlung nur 4–5% Teer gab, 60% des Gewichts der ursprünglichen Kohle in Form von mehr oder weniger leicht siedenden Ölen.

Im Anfange unseres Jahrhunderts sehen wir die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Reaktionen,

insbesondere bei der Einwirkung von Wasserstoff, und zwar in Gegenwart von Katalysatoren. Ich erinnere an die zahlreichen Arbeiten von Ipatiew, die sich mit der Anlagerung von Wasserstoff an die verschiedensten Arten von Kohlenstoffverbindungen bei hoher Temperatur und bei hohen Drucken und unter Benutzung verschiedenartiger Katalysatoren beschäftigten, vor allem aber an die Anlagerung von Wasserstoff an Stickstoff, nämlich an die Arbeiten von Nernst und von Haber, woraus sich dann schließlich das bekannte Haber-Bosch-Verfahren entwickelte. 1913 gelang Bergius und Billwiller die Anlagerung von Wasserstoff an Kohle unter Druck bei Temperaturen zwischen 400 und 500°, und zwar nach ihrer Angabe ohne Benutzung von Katalysatoren. Die 5% Eisenoxyd, die zugesetzt wurden, sollten den Schwefel binden, nicht aber die Rolle eines Katalysators spielen. Bergius und Billwiller gelang es, über die Hälfte des Kohlegewichts in Öle umzuwandeln, und zwar wird von verschiedenen Seiten angegeben, daß dabei hauptsächlich aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe neben Phenolen entstehen. Wie man aus den im November letzten Jahres im „Chemischen Zentralblatt“ veröffentlichten englischen Kohlenverflüssigungspatenten der I. G. Farbenindustrie ersieht, arbeitet sie zwar in gewisser Hinsicht ähnlich wie Bergius, nähert sich aber durch Anwendung von Katalysatoren wieder der Ipatiewschen Arbeitsweise. Was nun die chemischen Vorgänge bei der Kohlenhydrierung unter Druck angeht, so muß man wohl zwischen der Einwirkung des Wasserstoffs auf den Humusanteil der Kohle und auf den Bitumenanteil unterscheiden. Ferner muß man wohl beachten, ob die Hydrierung bei einer Temperatur vor sich geht, bei der die Kohle noch nicht zersetzt wird, etwa bei 300°, oder bei einer höheren Temperatur, bei der die sogenannte trockene Destillation der Kohle beginnt. Im ersteren Falle können wir annehmen, daß der Wasserstoff gleichzeitig auf die Humussubstanz und das Bitumen einwirkt. Um bei solchen niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bedarf es wahrscheinlich der Gegenwart von Katalysatoren. Wird jedoch beispielsweise bei 450° und bei 200 Atm. Wasserstoffdruck gearbeitet, dann ist nach Bergius die Gegenwart eines Katalysators nicht mehr notwendig, und wir können annehmen, daß hier der primäre Vorgang eine Art der Tieftemperaturverkokung der Kohle ist, bei der Halbkoks, Urteer und etwas Gas entsteht, während direkt folgend die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Halbkoks und den entstandenen Urteer einsetzt. Wir haben wenigstens vor einigen Jahren gezeigt, daß die Hydrierung des Braunkohlenhalbkoks, der beim Erhitzen auch keine Spur von Teer mehr gibt, zu Kohlenwasserstoffen von verschiedenem Siedepunkt und zu Phenolen führt, woraus man nebenbei sieht, daß der Sauerstoff der im Braunkohlenhalbkoks noch enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht ohne weiteres zu Wasser reduziert wird, sondern daß er beim hydrierenden Abbau wenigstens teilweise an die Kohlenstoffringe gebunden bleibt, mit denen er schon vorher verbunden war.

Da also der Halbkoks ebenso wie der Teer für sich hydrierbar ist, so ist es sehr gut denkbar, daß sich die Hydrierung bei 450° in der angedeuteten Weise vollzieht. Selbstverständlich werden die Ölausbeuten um so größer werden, je größer der Bitumengehalt der Kohle ist. Gibt es doch Steinkohlen und Braunkohlen, die schon ohne Hydrierung, nämlich bei der gewöhn-

lichen Destillation, auf Kosten des in ihnen enthaltenen Bitumens über 10% Teer liefern.

Ich will in diesem Zusammenhange nicht näher auf die Versuche eingehen, die in unserem Institut gemacht worden sind und die gezeigt haben, daß die Verflüssigung der Braunkohle besonders leicht gelingt, wenn man ihr Alkalicarbonate und Wasser zusetzt und statt Wasserstoff Kohlenoxyd aufpreßt. Es liegt dies aber offenbar daran, daß vorübergehend Formiat gebildet wird, welches dann reduzierend und hydrierend auf die Kohle einwirkt, eine Auffassung, die dadurch bestätigt wird, daß wir gefunden haben, daß Kohle allein, mit Formiat im Autoklaven erhitzt, ebenfalls hydriert wird.

III.

Im Vorstehenden wurde versucht, in Kürze die elementarsten Formen der chemischen Kohlenverarbeitung zu beschreiben, und ich habe mich dabei auf die Einwirkung von Sauerstoff und von Wasserstoff beschränkt. Der Umstand, daß die Kohle ein komplexes Gemisch verschiedener hochmolekularer Verbindungen ist, ist in allen Fällen die Ursache, daß man durch den oxydierenden oder hydrierenden Abbau keine einheitlichen Produkte bekommt, nicht einmal solche von einheitlichem Charakter. Dieses ist für viele Zwecke gleichgültig, für andere aber nicht.

Günstiger liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der chemischen Synthese, und glücklicherweise bietet die Kohle die Möglichkeit, das für solche Synthesen notwendige Ausgangsmaterial, nämlich das Kohlenoxyd, auf das einfachste und in größtem Maßstabe durch Vergasung herzustellen. Da man Wasserstoff für die Hydrierung braucht, so hat man nicht nötig, Kohlenoxyd selbst herzustellen, sondern man vergast den Koks irgendeiner Kohle oder von Torf oder Holz zu Wassergas, einem Gemisch von gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Man hat sich einstweilen bemüht, die Leistungsfähigkeit der Generatoren für Wassergas durch neue Konstruktionsprinzipien, vgl. den Winkler-Generator, zu verbessern. Ich möchte an dieser Stelle auf eine Arbeit von Marson und Cobb hinweisen, welche zeigen, daß sich durch geringe Zusätze bestimmter Chemikalien, beispielsweise von Soda, die Reaktionsfähigkeit des Kokes gegenüber dem Wasserdampf selbst bei Temperaturen über 900° noch bedeutend erhöhen läßt. Falls Wasserstoffüberschuß für die Synthese verlangt wird, kann man leicht in bekannter Weise durch Zusatz von Wasserdampf und Überleiten über katalytisch wirkende Materialien zwischen 400 und 600° einen Teil des Kohlenoxyds mit dem Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlensäure umsetzen. Wäscht man dann die Kohlensäure mit Druckwasser heraus, so ist die Forderung bereits erfüllt.

Obwohl schon im Jahre 1812 von Davy gezeigt wurde, daß sich Kohlenoxyd im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollkommen mit Chlor zu Phosgen vereinigt, und obwohl im Jahre 1855 Berthelot die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Alkalihydroxyden zu ameisensauren Salzen durchführte, dauerte es noch bis 1902, ehe die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan gelang. Wir verdanken sie Sabatier, der zeigte, daß mit Nickel als Katalysator ein Gemisch von einem Teil Kohlenoxyd und drei Teilen Wasserstoff sich glatt zu Methan und Wasser vereinigt. Man hat in den folgenden Jahren große Hoffnungen daran geknüpft, auf diese Weise das Kohlenoxyd des Leuchtgases unter Methanbildung zum Verschwinden zu bringen und das Leuchtgas damit zu entgiften. Man

hat auch daran gedacht, aus Wassergas auf solchem Wege eine Art Leuchtgas herzustellen, aber man hat später nichts mehr davon gehört.

1913, also 11 Jahre nach Sabatiers Entdeckung und 101 Jahre nach der Synthese des Phosgens durch Davy, gelang der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unter Verwendung der bei der Ammoniaksynthese entwickelten Hochdrucktechnik die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Hochdruckkatalyse unter Bildung flüssiger Produkte. Außer dem Text des DRP. 293 787 und zweier Zusatzpatente war bis zum Sommer 1923 keine einzige Arbeit über die Hochdruckhydrierung des Kohlenoxyds in der Literatur erschienen. Um diese Zeit veröffentlichten Tropsch und ich unsere eigenen Beobachtungen auf diesem Gebiete.

Wenn man die späteren Mitteilungen der verschiedenen Seiten mit unseren Befunden kombiniert, so ergibt sich folgendes Gesamtbild: Wird Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 auf etwa 150 Atm. komprimiert und bei etwa 370° über Zinkoxyd als Katalysator geleitet, aber unter Ausschluß der Metalle der Eisengruppe, so bildet sich glatt fast reiner Methylalkohol. Die Metalle der Eisengruppe dürfen dabei weder im Kontakt, noch an den Gefäßwänden, noch etwa im Gase (als Carbonyle) vorhanden sein, sonst treten Nebenreaktionen auf, beispielsweise bildet sich Methan. Wird das gleiche Gasgemisch unter 150 Atm. Druck bei 420° über alkalisiertes Eisen als Kontakt geleitet, so entsteht im wesentlichen ein Gemisch von höheren Alkoholen und Ketonen, daneben treten auch Aldehyde und Fettsäuren auf, die teils wasserlöslich sind, teils nicht. Der wasserunlösliche, ölige Anteil siedet zwischen 80 und 200°, er wurde 1923 in seiner näheren Zusammensetzung von uns beschrieben und der Einfachheit halber Synthol genannt.

Ich möchte hier nur in großen Zügen die Unterschiede hervorheben, welche mit der Änderung der Arbeitsweise verbunden sind, mich aber auf Nebensächliches nicht einlassen. Gehen wir zu diesem Zwecke zur Betrachtung der 1925 von Tropsch und mir gefundenen und 1926 veröffentlichten Erdölsynthese über, welche ohne Anwendung von Druck arbeitet. Mit Eisen oder Kobalt als Katalysator und Wassergas, das von allen Schwefelverbindungen gereinigt ist, bilden sich bei Temperaturen von etwa 260° höhere gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Geht man mit der Temperatur höher, so entsteht in wachsendem Maße Methan, die Bildung der Homologen aber geht zurück. Bei noch höherer Temperatur findet schließlich neben der Methanbildung nur noch der bekannte CO-Zerfall statt nach der Gleichung $2\text{Co} = \text{C} + \text{CO}_2$. Geht man umgekehrt mit der Temperatur unter 260° herunter, so schläft zuerst beim Eisen und dann auch beim Kobalt die Reaktion ein. Unterhalb 200° wird keine Reaktion mehr beobachtet.

Interessant ist, daß die Gegenwart von starkem Alkali die Bildung von festem Paraffin begünstigt, und ich darf vielleicht in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß es uns bereits gelungen ist, vom Kohlenoxyd ausgehend direkt zu Paraffinkohlenwasserstoffen mit nicht weniger als 70 Atomen Kohlenstoff im Molekül zu gelangen. Derartiges Paraffin schmilzt erst bei 110°.

Arbeitet man nicht bei 150 Atm. Druck und nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern bei dazwischenliegenden Drucken, beispielsweise bei 10–20 Atm., dann erhält man Gemische von Synthol und von synthetischem Erdöl nebst Paraffin.

Es wurde vorhin erwähnt, daß bei der Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck das Wassergas von allen Schwefelverbindungen gereinigt sein soll; man könnte deshalb denken, daß der Kontakt besonders empfindlich ist. Um so überraschender ist unser Befund, daß man zu dem Eisen-Kupferkontakt nicht nur wenige Prozepte Fluoride und Chloride der Alkalien, sondern sogar deren Sulfate zusetzen kann. Sogar ein geringer Zusatz von Schwefelnatrium vernichtet die Wirksamkeit des Kontakts nicht vollkommen. Wenn man dies mit den Angaben der Literatur vergleicht, wonach Chloride und Schwefelverbindungen die Kontakte vergiften, so ist dies immerhin auffallend. Vielleicht liegt die Sache so, daß das katalytisch wirksame Metall nicht vergiftet wird, solange das Katalysatorgift fest an ein anderes Metall, wie Natrium oder Kalium, gebunden ist. In diesem Zusammenhang kann man sich vielleicht sogar die aktivierende Rolle, die die Alkalihydroxyde vielfach bei Kontakten spielen, so erklären, daß sie den Kontaktmetallen lähmende Spuren von Schwefel wegnehmen, sie also reinigen, und auch während des Arbeitens solche aus dem Gase wegfangen und dadurch den Kontakt immer im Stadium der höchsten Aktivität erhalten.

Was nun die Beschaffung des Kohlenoxyds für die verschiedenen bereits bekannten und die noch kommenden Synthesen angeht, so habe ich bereits erwähnt, daß es sich leicht aus allen Kohlenarten im Gemisch mit Wasserstoff als Wassergas herstellen läßt. Außerdem wird es von der Eisenindustrie in Form des Gichtgases in solch ungeheuren Mengen als Nebenprodukt produziert, daß man damit mit Leichtigkeit beispielsweise den deutschen Bedarf an Motorbetriebsstoffen vielfach würde decken können. Zwar gibt man nur noch an wenigen Stellen das Gichtgas verloren, fast überall wird es entweder zum Betrieb von Großgasmaschinen oder zur Dampferzeugung benutzt. Aber es ist kein Zweifel, daß, wenn sich im Laufe der Zeit eine nützlichere Verwendung für das Gichtgas findet, man dann es frei machen kann. Aber wie dem auch sei, es ist interessant festzustellen, daß allein die deutschen Hochöfen eine jährliche Produktion an Gichtgas von 55 Milliarden Kubikmeter haben. Ein moderner Hochofen, der 1000 t Roheisen täglich erzeugt, verbraucht etwa 1000 t Koks, und der weitaus größte Teil dieses Koks-kohlenstoffes findet sich nachher als Kohlenoxyd im Gichtgas. Auf alle Fälle sind unsere Hochöfen unsere größten Kohlenoxyderzeuger, und ihr Gichtgas wird vielleicht dereinst noch eine Rolle spielen, von der wir uns heute noch keine Vorstellung machen können.

Aber auch die Natur scheint in den Vulkanen beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu produzieren, die aber in den meisten Analysen der vulkanischen Gase nicht gefaßt werden, da die aus dem geschmolzenen Magma aufsteigenden Gase sich mit der Luft mischen und abbrennen. In den Gasen des Mont Pelé fand man sogar Methan in beträchtlichen Mengen. Wenn wir uns vorstellen, daß Wasser durch Erdspalten in die Tiefe eindringt und dort auf glühendes, kohlenstoffhaltiges Material oder auf Graphit trifft, so ist die Bildung von Wassergas leicht erklärlich. Denkbar ist aber auch — und das soll gar nichts gegen die wohl meistens gültige biologische Erdöltheorie von Engler sagen —, nachdem wir nun wissen, daß schon Eisen allein genügt, um aus Wassergas Erdöl zu bilden, daß gelegentlich an gewissen Punkten der Erde auch einmal Methan und Erdöl auf katalytischem Wege entstehen.

Es ist außerordentlich auffallend, welche universelle Bedeutung das Eisen als Katalysator in der Technik und in der Natur besitzt. Bei den meisten katalytischen Reaktionen konnte man, nachdem man an kostspieligerem katalytischen Material gelernt hatte, schließlich auf Eisen- oder Eisenverbindungen als Katalysator zurückkommen. Ich erinnere nur an den Claus-Ofen, an das Schwefelsäure-Kontaktverfahren, an die Hochdruck-Ammoniaksynthese, an die Hochdrucksynthese des Synthols und an die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck. Eisen befindet sich auch im roten Blutfarbstoff, der ja bekanntlich katalytische Aufgaben ersten Ranges zu erfüllen hat. Ich glaube, daß es nützlich ist, wenn ich die gute Gelegenheit benutze und hier darauf hinweise, daß in den großen deutschen Handbüchern der anorganischen Chemie leider das Kapitel Eisen fehlt, während es doch außerordentlich wichtig wäre, eine möglichst vollständige, klare und übersichtliche Chemie des Eisens zu besitzen. Man sollte es nicht für möglich halten, aber es ist in der Tat so, bei dem Handbuch von Gmelin-Kraut und demjenigen von Abegg wartet man seit 20 Jahren auf das Kapitel Eisen und in der neuen Ausgabe des Gmelin hat man mit der Herausgabe der Bände für die Edelgase begonnen, anstatt daß man nachgeholt hätte, was dem Chemiker und dem Eisenhüttenmann vor allem not täte, nämlich endlich eine umfassende Chemie des Eisens zu schaffen.

Ich habe bisher nur immer von dem Kohlenoxyd als Grundstoff für die Synthese gesprochen, und meistens wird es auch das zweckmäßigste Ausgangsmaterial sein. Aber auch die Kohlensäure kann nicht nur nach Sabatier durch einen ausreichenden Wasserstoffüberschuß in Methan umgewandelt werden, sondern sie kann auch die anderen in meinem Vortrag erwähnten Produkte liefern, wobei es allerdings den Anschein hat, daß zwischendurch Kohlenoxyd entstehen muß. Wenn wir keine Kohlen hätten, wäre es nach dem heutigen Stande der Wissenschaft möglich, alle die in meinem Vortrag berührten Synthesen mit Hilfe der Kohlensäure der Luft und dem Wasserstoff auszuführen, der mit Wasserkraftelektrizität durch Elektrolyse von Wasser erzeugt wird. Es würde beispielsweise möglich sein, auf diese Weise aus Luftkohlensäure festes Paraffin herzustellen, und zwar ohne Anwendung von Druck oder besonders hoher Temperaturen.

Damit nähern wir uns aber bereits den Methoden, die die Pflanze mit Hilfe der Assimilation der Kohlensäure benützt. Auch die Pflanze arbeitet nicht mit hohen Drucken, ja, sie kann sogar bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten und braucht nur Licht. Solange wir über Kohlen verfügen, wird es keinen Zweck haben, die chemische Synthese, ausgehend von Kohlensäure, auch industriell zu versuchen, denn Kohlenoxyd ist ja so leicht herzustellen und von ihm aus führt der kürzere Weg.

Ich habe bei Beginn des Vortrages darauf hingewiesen, daß trotz aller chemischen Fortschritte auf dem Gebiete der Kohle letztere noch für lange Zeit ihre Hauptbedeutung als Heizstoff behalten wird. Aber die Verhältnisse können sich ändern. Das weitere Vordringen des Erdöls, die rationellere Ausnutzung der Kohlen und vor allem die stärkere Benutzung von Naturkräften können einschränkend auf den Kohlenverbrauch wirken. Bis zu jener Zeit aber wird auch die chemische Wissenschaft viel weiter fortgeschritten sein und Kohle in großem Maßstabe für chemische Zwecke benötigen. Viele von uns werden es vielleicht noch erleben, daß

nicht nur Öle aus Kohle hergestellt werden, sondern daß, auch, auf dem Wege über das Wassergas oder das Gichtgas und den Formaldehyd, wenn auch keine Nahrungsmittel — diese wird die Landwirtschaft wohl für immer besser und schmackhafter produzieren —, so doch Rohmaterialien für die Textilindustrie und die Kautschukindustrie erzeugt werden. Angesichts der Unübersehbarkeit der Möglichkeiten scheint es dringend nötig, daß

von seiten des Kohlenbergbaus und von seiten der Chemie alles getan wird, um die Ausnutzung der Kohlen zu chemischen Zwecken für die Zukunft vorzubereiten.

Möge man dereinst sagen, daß die 40. Hauptversammlung, die der Verein Deutscher Chemiker in Deutschlands größtem Kohlengraben im Jahre 1927 abhielt, in diesem Sinne einen Markstein bedeutet auf dem Wege der Chemie zur Kohle. [A. 72.]

Untersuchungen über das Verhalten von Fluoridzusätzen zu Gläsern und Emails. II. Mitteilung.

Röntgenographische Bestimmung der Trübungskörper in fluorgetrübten Emails.

Von G. AGDE, H. F. KRAUSE und W. M. LEHMANN.

Chem. techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt und Privatlaboratorium Hamburg.

Eingeg. am 29. Okt. 1926.

3. Röntgenographische Untersuchungen.

Im vorhergehenden Abschnitt war auf Grund mikroskopischer Untersuchungen gezeigt worden, mit größter Wahrscheinlichkeit sei anzunehmen, daß beim Zusatz von Natriumfluorid als Trübungsmittel zu Gläsern und Emails sich beim Abkühlen wieder Natriumfluorid ausscheidet und als solches trübend wirkt. Bei Schmelzen, denen Calciumfluorid als Trübungsmittel zugesetzt worden war,

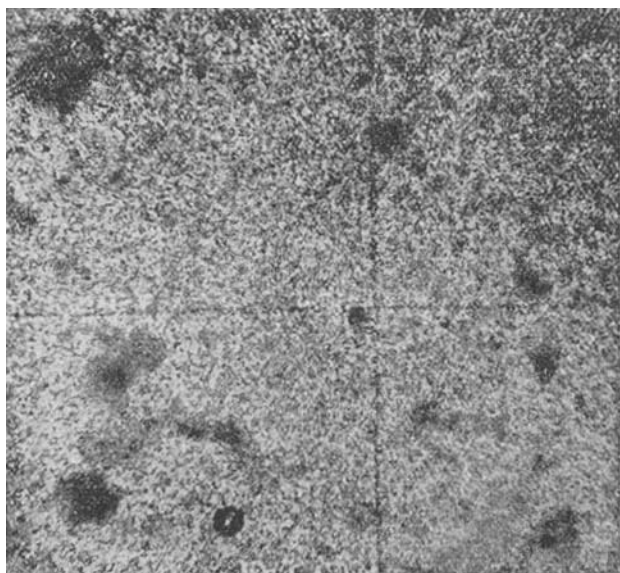


Fig. 1.
Technisches Email*).

wurde außer Natriumfluorid auch die Ausscheidung von Calciumfluorid vermutet. Dagegen konnte kein Anhalt gewonnen werden über die Frage, welche Zusammensetzung die sehr kleinen, als Globulite bezeichneten Körper hatten, die ebenfalls als Träger der Trübung angesprochen wurden.

Die im folgenden beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen, zu denen das Hessische Landesamt für das Bildungswesen in dankenswerter Weise die Geldmittel zur Verfügung gestellt hat, bestätigten obige Schlüsse und beantworteten die noch offene Frage nach der Natur der Globulite. Die Untersuchungen wurden unter der Anleitung von Herrn Dr. Lehmann, Hamburg, in dessen Laboratorium ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangte eine Auswahl von Proben typischer Schmelzen, deren mikroskopische Untersuchung im ersten Abschnitt beschrieben ist.

Zu den Untersuchungen wurde teilweise eine Radio-Silex-Einrichtung von Koch und Sterzel, teilweise eine Diaphragma-Apparatur benutzt. Die Aufnahmen wurden sämtlich mit einer „Media“-Elektronenröhre von C. H. M. Müller, die mit Lindemann-Fenster versehen war, ausgeführt. Als Kamera wurde die von Lehmann beschriebene Ausführung benutzt¹⁾. Der Filmträgerdurchmesser war bei dieser Kamera 57,2 mm. Die Filme wurden durch einen in halbe Millimeter eingeteilten Celluloidmaßstab von A. W. Faber ausgemessen, der vorher unter dem Mikroskop auf seine Genauigkeit geprüft worden war. Es wurden im ganzen 20 Aufnahmen hergestellt.

Es folgt hierunter eine Zusammenstellung der bei den auswertbaren Filmen angewendeten Aufnahmebedingungen:

Film Nr.	Substanz	Filmmaterial	Blende mm	Apparatur	Spannung K. V. eff.	Stromstärke M. A.	Belichtungsdauer Min.
1	NaF	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38/40	12	60
9	II. 6.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	60
10	II. 23.	Doneo	1,6×4	Radio-Silex	42	10	60
11	III. 4.	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38/40	12	90
14	III. 5.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	60
15	III. 5.	Agfa	2	Diaphragma	38	12	120
19	III. 9.	Doneo	1,6×4	Diaphragma	38	12	90
20	III. 10.	Doneo	1,6×4	Radio-Silex	42	10	60

In Spalte 1 der Tabellen 1—7 auf Seite 17 sind die ermittelten Abstände der Interferenzstreifen vom Primärstrahldurchstich aus in Millimetern angegeben. Die Zahlen sind Mittelwerte aus verschiedenen Messungen.

In Spalte 2 ist die beobachtete Filmschwärzung als Maß der Intensität in der üblichen Abkürzungsform vermerkt.

Aus den Werten von Spalte 1 wurden die Winkel $\frac{\theta}{2}$ berechnet, die in Spalte 3 aufgeführt sind. Die Korrektur auf Streuung wurde nach Pauli²⁾, diejenige auf Stäbchendicke nach Hadding³⁾ vorgenommen. Aus den Winkeln wurden die Werte von \sin - und $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ errechnet und erstere, in einigen Tabellen auch letztere, eingetragen.

Da die $\text{Cu}_{K\beta}$ -Strahlung nicht abgefiltert war, mußten zunächst die durch die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlen hervorgerufenen Linien auseinandergezogen werden. Als Wellenlänge von $\text{Cu}_{K\alpha}$ wurde das Mittel aus $K\alpha$ und $K\alpha'$ angenommen, da in den Aufnahmen diese Dublette nicht aufgelöst war.

*) Zu den Abbildungen im Heft 19, S. 532.