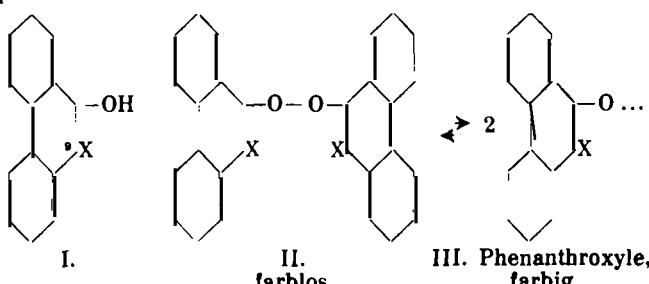


Lösungen verhalten sich in bezug auf die Lichtabsorption so abnorm, daß man berechtigt ist, eine Dissoziation des Peroxyds in Radikale der Formel III anzunehmen.

Bei 40° ist die Lösung in Aceton gelb und alles deutet darauf hin, daß darin das Peroxyd II undissoziiert vorhanden ist. In konzentrierter Lösung bei Zimmertemperatur ist die Lösungsfarbe braungelb und es befindet sich das Peroxyd II im Gleichgewicht mit seinen Spaltungsprodukten III. In verdünnter Lösung ist die Farbe dagegen rotviolett, und dann ist das Peroxyd völlig in Radikal gespalten.

Obwohl ein freies Radikal in diesen Lösungen angenommen werden muß, sind sie luftbeständig, aber durch Einwirkung von Sauerstoff läßt sich doch ein Peroxyd darstellen. Seine Bildung weist darauf hin, daß das Radikal III auch tautomer und Derivate nach der Formel IV reagieren können. Doch kann darauf nicht eingegangen werden und ebenso nicht auf sehr interessante Peroxyde, die Pummerer mit A. Riech fand und später mit F. Luther<sup>18)</sup> aufklärte.

Weitere Radikale mit einem einwertigen Sauerstoff hat dann St. Goldschmidt<sup>19)</sup> mit W. Schmidt, Ch. Steigerwald, A. Vogt und M. A. Bredig dargestellt und charakterisiert. Sie dehydrierten Oxyphenanthrenderivate (sog. Phenanthrole) der Formel I (s. u.) und variierten den Substituenten in mehrfacher Weise um zu sehen, ob die Reaktion im ganzen gleichartig verläuft, und wie sie durch die Substituenten beeinflußt wird. Es ergab sich ganz allgemein, daß durch Dehydrierung verschiedene Phenanthrole Peroxyde der Formel II oder Gemische von Peroxyden und freien Radikalen entsprechend der Formel III entstehen und daß in Lösung die Peroxyde in Radikale zerfallen, entsprechend dem Schema:



<sup>18)</sup> Ebenda 61, 1102 [1928].

<sup>19)</sup> Ebenda 55, 3194 [1922]; LIEBIGS Ann. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925].

Das Gleichgewicht II  $\rightleftharpoons$  III wurde in den Lösungen meist mit Sicherheit festgestellt, und neue Methoden zu seiner Bestimmung ausgearbeitet. Es ist von der Konzentration und von der Temperatur abhängig, wobei Fälle beobachtet wurden, daß die letztere einen geringeren Einfluß hatte als man erwarten konnte.

Wieder zeigte es sich, daß die Peroxyde entsprechend Formel II farblos waren und sich in Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol u. a. farbig lösten. Auch hier wurde beobachtet, daß sich das Gleichgewicht zwischen Peroxyd und Radikal in der Lösung nicht in momentan einstellt, sondern Zeit, zuweilen mehrere Stunden gebraucht, bis sein Endstadium erreicht ist.

Die Radikale mit einwertigem Sauerstoff verraten sich durch folgende charakteristische Reaktionen.

1. Sie sind relativ unempfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Erst mehrtägige Einwirkung löst z. B. in Benzollösung Oxydationsreaktionen aus. Besonders unter dem Einfluß des Lichts entsteht dann Phenanthrenchinon, und nach mehreren Wochen Diphenosäure.

2. Reduktionsmittel verwandeln die Radikale in die Ausgangsverbindungen zurück. Die Reaktionen mit Hydrochinon und Hydrazobenzol konnten zur Bestimmung des Gleichgewichts II  $\rightleftharpoons$  III verwendet werden.

3. Halogene, wie Brom, führten glatt zu Phenanthrenchinon, wenn  $x = OC_6H_5$  war, oder auch zu Anlagerungsprodukten entsprechend

Darum

sind diese Radikale auch gegen Säuren, besonders Salzsäure, sehr empfindlich.

4. Methyliertes Kalium reagiert zwar mit den Radikalen, aber nicht durchsichtig. Dagegen gab Phenylbiphenyl-keton-kalium unter Entfärbung ein Kaliumsalz, durch dessen Zersetzung die Äther entstehen.

5. Triphenylmethyl setzte sich mit den Radikalen unter Bildung von Äthern

um, die durch Hydrolyse in Triphenylcarbinol und das Phenanthrol oder in Umwandlungsprodukte zerlegt werden konnte.

6. Stickoxyd reagiert nicht.

Durch Variation des Substituenten x wurde eine ganze Reihe von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff, sog. Phenanthroxyle, hergestellt und damit gezeigt, daß das Auftreten von einwertigem Sauerstoff auch hier eine allgemeine Reaktion ist. [A. 164.]

## Die Nebenerzeugnisse der Gasfabrikation und ihre Rolle in der chemischen Industrie.

Von Generaldirektor HANS TIEMESSEN, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 4 Juli 1928)

Der aus den Nebenprodukten der Gasbereitung stammende Erlös verbilligt die Erzeugungskosten des Gases, weshalb die Gasindustrie stets danach strebte, den Wert jener Stoffe zu steigern. Um dies zu erreichen, eröffnen sich, wie ganz allgemein in der Technik, zwei Wege: Einerseits soll die Abscheidung der Nebenprodukte mit den geringsten Kosten verbunden sein, andererseits sollen sie in der für die weitere Verwendung günstigsten Form anfallen. Diese beiden Forderungen bestimmen die Entwicklung der Gasindustrie heute mehr denn je.

Die älteste Bauweise der Gaserzeugungsöfen bediente sich der Horizontalretorten, die geringe Kohlemengen durchsetzen, verhältnismäßig schlechten Koks sowie wenig und minderwertigen Teer lieferten. Mit dem Übergang zu den vollgefüllten Entgasungsräumen

und zu den Großraumöfen, die sich vor etwa zwei bis drei Jahrzehnten in der Gasindustrie einzubürgern begannen, stieg die Leistung der Anlagen bei gleichzeitiger Verbesserung der Koks- und Teereigenschaften. Ein Teil des Kokses wird im eigenen Betrieb der Gaswerke verbraucht zur Erzeugung des Generatorgases zwecks Beheizung der Gaserzeugungsöfen und des Wassergases, das heutzutage allgemein dem reinen Steinkohlengas zum Zweck der Verbesserung der brenntechnischen Eigenschaften zugesetzt wird. Beide Gasarten sind wichtige Industriegase. Die größte Menge des Kokses aber kommt zum Verkauf als fester, rauchloser Brennstoff für Feuerungen aller Art.

Auf eine Verwendungsmöglichkeit des Gaskokses, die vielleicht erst in der Zukunft größere Bedeutung erlangen wird, sei an dieser Stelle hingewiesen. Die che-

mische Industrie braucht in der jetzigen Zeit für mehrere großtechnische Verfahren viel Wasserstoff, so z. B. für die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen, für die Hydrierung von Fetten und anderen Produkten, für die Darstellung von Motorbrennstoffen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff usw. Aus Koks und Wasserdampf entsteht das Wassergas, in dem etwa 50% Wasserstoff enthalten ist, und zwar in freier Form. Durch fraktionierte Tiefkühlung oder Druckauswaschung der Kohlensäure, die bei entsprechend geleitetem Wassergasprozeß entsteht, läßt sich dieser Wasserstoff aus dem Gas gewinnen. Auf diese Weise kann der Koks mittelbar zur Wasserstoffquelle werden.

Erwähnenswert ist auch die Carbid-Fabrikation, bei der sich die Verwendung von Gaskoks bei der Verschmelzung mit Kalk in elektrischen Öfen als besonders zweckmäßig erwiesen hat. Er wird hierfür in erheblichen Mengen im In- und Auslande verwendet. Außer der Weiterverarbeitung von Carbid auf Kalkstickstoff dient das Carbid auch noch zur Herstellung von Qualitätsstählen.

Vom Steinkohletere, dem nächsten Nebenprodukt der Gasindustrie, fällt zwar viel weniger an, dafür ist ihm bekanntlich eine so mannigfaltige Verwendung eigen, wie kaum einem Rohstoff.

Der wasser- und ammoniakhaltige Rohteer findet kaum praktische Anwendung; entfernt man jedoch durch einfaches Erhitzen das Wasser, das Ammoniak und einen Teil der leichteren Öle, so entsteht der „destillierte“ Teer, der besonders als Anstrich zur Herstellung von Dachpappen Verwendung findet. Ihm ähnliche Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten zeigt der „präparierte“ Teer, eine Lösung von Pech in Teerölen. Durch Verändern der Mischungsverhältnisse verschieben sich die Eigenschaften, wodurch man deren Bestimmung leicht in der Hand hat. Seine Verwendung als Straßenteer hat bei uns noch nicht den gebührenden Umfang angenommen. Das kleinere England verbrauchte im Jahre 1927 rund 700 000 t Straßenteer, also etwa 30% seiner Teererzeugung, während Deutschland im gleichen Jahre bloß 80 000 t Teer für Straßenbauzwecke aufwendete, das sind etwa 6% seiner Erzeugung. Die lebhaften Bemühungen der Teerindustrie, die Erfolge der Straßenbaufirmen und der Straßenbauverwaltungen und die große Wirtschaftlichkeit der Teerstraßen gestatten aber die berechtigte Hoffnung auf einen jährlich beträchtlich zunehmenden Verbrauch an Straßenteer auch bei uns in Deutschland.

Einzelne Fraktionen der Teerdestillation dienen im Gaswerksbetrieb als Waschöle für Naphthalin und Benzol. Die phenolhaltigen Fraktionen finden Verwendung zu Desinfektionszwecken, als Imprägnieröle, insbesondere für Eisenbahnschwellen. Des weiteren lassen sich aus den sauren Teerbestandteilen Kunstrarze herstellen. Von Bedeutung scheint die Erzeugung künstlichen Kautschuks aus Kreosoten. Ein Erfolg auf diesem Gebiete würde uns von der Naturkautschukefuhr befreien.

Der Teer ist der einzige Rohstoff für die Naphthalin-gewinnung, um so mehr, als man das im Gas enthaltene Naphthalin mit Teerölen auswäscht, die zumeist dem Steinkohletere wieder zugesetzt werden. Das Naphthalin wird, abgesehen von den sonstigen Verwendungszwecken, seit etwa zehn Jahren in ziemlich großen Mengen zu Tetralin und Dekalin hydriert. Von diesen beiden Produkten besitzt das Erstgenannte ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für viele Stoffe und wird vor allem in Mischung mit sauren Teerölen zur Rückgewin-

nung flüchtiger Substanzen in jenen chemischen Industriezweigen benutzt, die mit niedrigsiedenden und daher leicht verdampfenden Lösungsmitteln arbeiten.

Bei der Teerdestillation bleibt schließlich das Pech zurück, etwa 50 bis 55% vom Einsatz. Ein großer Teil davon dient als Bindemittel in den Steinkohlenbrikettfabriken. Dort nimmt das Pech nahezu eine monopartige Stellung ein, denn trotz bedeutender Anstrengungen hat man bisher kein Ersatzmittel finden können. Das Pech spielt auch in der Dachpappenindustrie und im Straßenbau eine wesentliche Rolle, und wie das Graphit ist es Ausgangsmaterial für Elektrodenkohlen.

Mit diesen kurzen Hinweisen erschöpft sich bei weitem nicht die große Zahl der Anwendungsmöglichkeiten von Teer und Teerprodukten. Es galt jedoch darauf hinzuweisen, welch hervorragendes Nebenprodukt die Gasfabrikation im Teer besitzt.

Während im allgemeinen die bis jetzt erwähnten Nebenprodukte der Gaserzeugung an Bedeutung stets zunahmen, haben das Gasammoniak und der im Gas enthaltene Cyanwasserstoff ihre frühere Wichtigkeit eingebüßt. Beide werden von der chemischen Industrie in großem Maßstab synthetisch hergestellt. Da sie aber sehr schädliche Verunreinigungen des Gases bilden, müssen sie entfernt werden. Während nun der Gehalt an Cyanwasserstoff im Gas seit dem Verlassen der Horizontalretorten wesentlich gesunken ist, ist die Ammoniakausbeute gleich geblieben.

Das Cyan geht heutzutage bei der noch zu bessprechenden Schwefelreinigung in die trockenen Massen, die vorzugsweise nach dem Schwefelgehalt bewertet werden. Gleichwohl gibt es immerhin einige wenige deutsche Gaswerke, die das Cyan gesondert auswaschen. In der dabei anfallenden Form ist es Ausgangsprodukt für Eisencyanverbindungen. Neuer Einfluß des Cyan auf die chemische Industrie darf erwartet werden, wenn es bei einem der neuen Kombinations-Reinigungsverfahren zwangsläufig abfällt.

Das Gasammoniak wird zumeist in Ammonsulfat übergeführt, dem bekanntesten Stickstoffdünger. Zwar stellt man in der chemischen Industrie manche andere Ammoniumsalze über das Ammonsulfat her, doch ist kaum anzunehmen, daß dabei dem aus Gaswerken stammenden Salz einige Bedeutung zukommt. Es bleibt daher nichts übrig, als die Abscheidung des Ammoniaks aus dem Gas möglichst wirtschaftlich zu erzwingen.

Diesem Bestreben kommt eine Beschaffenheit des Rohgases entgegen; es enthält nämlich fast ausnahmslos mehr Schwefelwasserstoff als Ammoniak. Es ist daher verlockend, diesen Schwefelwasserstoff in vorteilhafter Weise zur Ammoniakbildung auszunutzen.

Heute wandert der Schwefel des Schwefelwasserstoffes auf indirektem Weg an das Ammoniak. Er wird aus dem Gas gesondert entfernt, gesondert in Schwefelsäure verwandelt und dann erst zur Bindung des mit Wasser aus dem Gas bereits ausgewaschenen Ammoniaks benutzt; als Endprodukt gewinnt man das Ammonsulfat. Die Versuche zur gemeinsamen Auswaschung von Ammoniak in Schwefelwasserstoff aus dem Gas setzten vor etwa 20 Jahren ein; sie sind an die bekannten Namen Burkheimer und Feld geknüpft. Der erwartete Erfolg blieb jedoch aus.

Der letzte als Gasverunreinigung anzusehende Stoff ist neben anderen Schwefelverbindungen der Schwefelwasserstoff. Er wird heute mit wenigen Ausnahmen in der Trockenreinigung abgeschieden. Obgleich diese in betriebstechnischer Hinsicht an Einfach-

heit nichts zu wünschen übrig läßt, besitzt sie doch schwerwiegende Nachteile; sie braucht viel Platz und liefert in der ausgebrauchten Masse kein hochwertiges Produkt. Sie wandert hauptsächlich in die Sulfitzellstoffindustrie; nur in seltenen Fällen macht man daraus Schwefelsäure. Und doch enthält die ausgebrauchte Reinigungsmasse rund 50% elementaren Schwefel, einen sonst sehr begehrten Stoff!

Begreiflicherweise mangelt es nicht an Vorschlägen und Bestrebungen zur Umgestaltung der Schwefelreinigung. Hierzu zählen ja schon die Arbeiten von Burkhardt und Feld. Daß ihnen jetzt wieder mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird, beruht sicher zum Teil auf dem Einfluß der für katalytische Gassynthesen unbedingt erforderlichen Hochreinigung der Reaktionsgase. Von größerem Belang scheint jedoch die Aussicht zu sein, durch eine nasse Schwefelreinigung zu dem für die chemische Industrie wertvolleren elementaren Schwefel zu gelangen. Danach muß man die in amerikanischen Gaswerken seit einigen Jahren betriebsmäßig ausgeübten Reinigungsversuche mit Sodalösung beurteilen; mit Hilfe von Eisenverbindungen und Nickelkatalysatoren läßt sich aus der ausgebrauchten Waschlauge durch Einblasen von Luft freier Schwefel ausscheiden, der an die Flüssigkeitsoberfläche steigt und abgeschöpft wird. Ähnlich arbeitet das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik.

Unter dem Zwang der Kriegsverhältnisse wurde dem Gas seinerzeit ein großer Teil des Benzols entzogen. Wenngleich sich inzwischen der Ölmarkt wesentlich verändert hat, pflegt man doch noch das Benzol wenigstens teilweise auszuwaschen. Das Benzol aus Gas von Vertikal- und Schräkgammern enthält neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen solche der Cycloparaffinreihe in geringer Menge, was aber die Verwendung als Motortriebstoff in keiner Weise behindert.

Die Gasindustrie hat nicht nur gelernt, die Technik zur Gewinnung der Nebenprodukte der Gaserzeugung zu verbessern und deren Wert zu steigern, sie hat auch gleichzeitig Vorsorge getroffen, ihre wirtschaftliche Verwertung zu organisieren. Der Hauptzweck, die Gaserzeugung zu verbilligen, ist nur zu erreichen, wenn die Nebenprodukte so gut verkauft werden, wie es die Marktlage zuläßt. Dies war früher jedoch keineswegs der Fall, weil das vereinzelte und nicht einheitliche, mengenmäßig verhältnismäßig geringe Angebot aus

mehr als 1000 Gaswerken ungünstige Preise verursachte, zumal dann, wenn einzelne Gaswerke in gegenseitigem Wettbewerb Preiszugeständnisse machen mußten.

Um hier Wandel zu schaffen, wurde die Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskoksyndikat, Aktiengesellschaft, gegründet, deren Aufgabe es ist, durch Zusammenfassung der Mengen und einheitlichen Verkauf die Marktlage auszunutzen. Es war nicht leicht, die Gaswerke, die für ihr Hauptprodukt Gas eine Monopolstellung einnehmen, von der Notwendigkeit zu überzeugen, den Verkauf der Nebenprodukte zu organisieren. Trotzdem ist der Umsatz der Nebenprodukte durch die Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke sowohl mengen- als wertmäßig erfreulich gestiegen, so daß heute der größte Teil der Erzeugung durch ihre Hand geht. Sie hatte im Jahre 1905/06 einen mengenmäßigen Gesamtjahresumsatz von rund 200 000 t, im Jahre 1927 dagegen mehr als 1½ Millionen t. Der Umsatz stieg von 3 Millionen Mark im Jahre 1905/06 auf 77½ Millionen Mark im Jahre 1927.

Die in immer steigendem Maße sich vollziehende Zusammenfassung der Nebenerzeugnisse der Gasfabrikation in den Händen der Wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke liegt aber nicht allein im Produktionsinteresse, sondern dient auch der weiterverarbeitenden chemischen Industrie, indem sie ihr die Beschaffung der Rohstoffe an zentraler Stelle ermöglicht und damit eine wichtige volkswirtschaftliche Aufgabe erfüllt.

Je Kubikmeter Mischgas von 4300 kcal oberem Heizwert, wie es heute die meisten deutschen Gaswerke als Normalgas abgeben, gewinnt man an Nebenprodukten etwa 1,6 kg Koks, 0,1 kg Teer, 1,5 g Naphthalin, 4 g Ammoniak, 7 g Schwefel und 0,5 g Cyan. Die anfallenden Gesamtmengen nehmen selbstverständlich in dem Maße zu, wie die Gaserzeugung wächst. Diese betrug in Deutschland im Jahre 1913 (damalige Grenzen gerechnet) 2,8 Milliarden cbm und im Jahre 1927 rund 3,5 Milliarden cbm.

Es wurde in den obigen Ausführungen versucht, nicht nur zu zeigen, welche Bedeutung die Nebenprodukte als Rohstoffe der chemischen Industrie besitzen, sondern auch darauf hinzuweisen, inwieweit Aussichten bestehen, für die stetig wachsenden Mengen Absatz und volkswirtschaftlich nutzbringende Verwendung zu finden.

[A. 160.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### British Association for the Advancement of Science.

Glasgow, 5. bis 12. September 1928.

Vorsitzender: Sir William Bragg.

Die Tagung war von etwa 4000 Teilnehmern besucht und wurde nach den Begrüßungsansprachen des Lord Provost der Stadt Glasgow, Sir David Mason, und des Vice-Rektors der Universität, Sir Donald MacAlistair, vom Vorsitzenden mit der Presidential Address „Technik und Naturwissenschaft“ eröffnet. —

Anlässlich der Tagung ernannte die Universität Glasgow zu Doktoren h. c.: Sir William Bragg, Sir Thomas Holland, Adrien Lenoir, Le Havre, Franz Eduard Suess, Wien, und Pieter Zeeman, Amsterdam. —

Die nächstjährige Tagung soll in Südafrika stattfinden. —

#### Abteilung Chemie.

Vorsitzender Prof. Dr. E. C. C. Baly.

Prof. Dr. E. C. C. Baly: „Fluorescenz-, Phosphorescenz- und chemische Reaktion.“

Unsere Kenntnisse über die physikalischen Eigenschaften der Moleküle, insbesondere über ihren Übergang von einem

Energiezustand in den anderen, sind noch sehr gering, so daß man kaum erwarten kann, durch genaues Studium rein chemischer Prozesse in dieser Hinsicht Aufschluß zu erhalten. Derartige Aufschlüsse können wir nur aus solchen Quellen erhalten, die unabhängig von den Erscheinungen sind, die wir erklären wollen. Derartige unabhängige Informationsquellen besitzen wir in der Phosphorescenz, der Fluorescenz und den Absorptionsspektren der Verbindungen. Lenard und Klatt stellten die wichtige Tatsache fest, daß Phosphoreszenzstrahlung kein vollständig reversibler Prozeß ist. Es ist in keiner Weise möglich, ein Phosphor zu aktivieren, indem man es der Strahlung der gleichen Frequenz aussetzt, welche es nach der Aktivierung ausstrahlt. Man könnte annehmen, daß der aktive Molekularzustand, der für die Phosphorescenz verantwortlich ist, sehr verschieden ist von dem Zustand, der bei der chemischen Reaktion in Frage kommt. In Wirklichkeit aber kann der Übergang von einem niedrigeren zu einem höheren Energiezustand niemals durch Absorption von Strahlungsenergie der Frequenz erreicht werden, die der Energiedifferenz entspricht. Es besteht große Ähnlichkeit zwischen den Aktivierungsmethoden auf dem Gebiet der Photoluminescenz und der Photochemie. In beiden Fällen wird die Aktivierung erreicht, indem man die inaktiven Moleküle der