

Forschung über den katalytischen Abbau des Kolophoniums

Von Akira MITSUTOMI

(Eingegangen am 26. September, 1960)

Seit Berichterstattung durch Schulze¹⁾ in 1877 über den thermischen Abbau des Kolophoniums sind mehr als 90 Jahre verflossen, aber wir haben vor uns nur ungefähr 10 Mitteilungen über das betreffende Thema. Vezes Dupont²⁾, Chevalier und andere³⁾ haben entweder durch direkte Kolophonium-Destillation oder seine Destillation mit organischen Säuren das Leichtöl für Brennstoff gewonnen. Es ist ruhig anzunehmen, dass es sich bei der Operation um einen thermischen Abbau des Kolophoniums bei 350~360°C handelt. Es ist beachtenswert, dass das brennstoffliche Leichtöl aus Kolophonium durch diese Forschung gewinnbar geworden ist. Tsukamoto⁴⁾ stellt auch bei Trockendestillation des Kolophoniums im gemeinsamen Einsatz von Aktivkohle und der japanischen Säureerde gasförmige und flüssige Produkte dar und ermittelt bei dem Letzteren Anthracen, Phenanthren, Reten u. s. w. Als Erster hat Newbery⁵⁾ den Abbau nach dem Gasphase-Verfahren vorgenommen. Als Katalysator wurde Aluminiumoxyd eingesetzt, wobei zweierlei flüssige Produkte, Sdp. 27~170°C oder 50~250°C, gewonnen wurden. Fast zu der gleichen Zeit hat Hoge⁶⁾ unterm Einsatz des Aluminiums als Katalysators bei 370~590°C den Abbau vorgenommen. Später in 1936 hat Lee⁷⁾ unterm Einsatz von Calciumoxyd, Ätzkali, der japanische Säureerde mit Calciumoxyd das Kolophonium abgebaut und Benzin, Kelosin u.s.w. dargestellt.

Es wurde durch solche Forschungsergebnisse klargemacht, dass durch Abbau des Kolophoniums Benzin-analoges Leichtöl zu gewinnen ist und die weitere Forschung hat ergeben, dass das Gasphase-Verfahren dabei das erfolgreichste Verfahren ist. Desalbres⁸⁾ berichtet, dass man unterm Einsatz der Fullererde den gesättigten Kohlenwasserstoff von Sdp. 60~130°C und flüssige Produkte von Sdp. 130~200°C gewinnen und diese Letzteren zum

trocknenden Öl verwenden kann. Es ist aber Brodshin⁹⁾, der als Erster von den bisherigen Forschern den Reaktionszustand beim nach dem Gasphase-Verfahren erfolgenden Kolophonium-Abbau genau verfolgt hat. Er hat unterm Einsatz des Kupfers bei 500~700°C Kolophonium abgebaut und die Alkohole von Sdp. 30~200°C und flüssige Produkte von Sdp. 200°C und darüber erfasst. Er hat ferner jene Alkohole auf analoge Weise abgebaut und ein Gemisch aus den aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen von Sdp. 30~200°C dargestellt. Er hat bei den flüssigen hochsiedenden Produkten Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Reten nachgewiesen.

Wie oben beschrieben, sind durch Abbau des Kolophoniums die aus aromatischem Kohlenwasserstoff bestehenden flüssigen Produkte erhältlich. Annehmbar ist, dass diese für Brennstoff, Lösungsmittel, Schmierstoff, Emulgiermittel und andere Gebiete auch nützlich zu verwenden sind. Aber für einen kontinuierlich nach dem Gasphase-Verfahren erfolgenden Abbau des Kolophoniums vermisst man diesbezügliche Forschungsarbeiten. Fundamentale genaue Untersuchung ist erforderlich.

Es sollen nämlich in verschiedenen Punkten noch ergründet werden: Die Auswahl der haltbarsten Katalysatoren, die Festlegung der optimalen Temperatur, die nur den Abbau des Kolophoniums selbst einleitet, ohne aber dabei die Katalysatoren abbauen zu lassen, und die Ermittlung der ausbeutemässigen Veränderlichkeit der flüssigen Produkte bei kontinuierlichem Einsatz der Katalysatoren, sowie die Ermittlung der Zusammenhänge der katalytischen Einsatzmale mit der Anlagerungsmenge freien Kohlenstoffs an den Katalysatoren. Zur Gewinnung nützlicher flüssiger Produkte hat der Verfasser über den kontinuierlichen Abbau des Kolophoniums und des rohen Kieferharzes nach dem Gasphase-Verfahren Untersuchung gestellt.

Experimentelle Vorrichtung und Operation

Die zu dieser Forschung herangezogene Vorrichtung wird in Abb. 1 gegeben. D stellt das verzinkte Eisenrohr von 90 ccm Länge und 2.8 ccm

- 1) G. Schulze, *Ber.*, **10**, 114 (1877).
- 2) Vezes Dupont, „Resines et Jerebhenthine“ (1924) S. 461.
- 3) J. M. A. Chevalier, P. Bourcet und H. Regnault, Franz. Pat. 552038 (1923).
- 4) T. Tsukamoto, *Pharm. Bull. (Japan)*, 170 (1928).
- 5) C. W. Newbery, Amer. P. 1902073 (1933).
- 6) D. W. Hoge, *Chem. Abstr.*, **27**, 3350 (1933).
- 7) M. Lee, *Ind. Research (China)*, **5**, 417 (1936), *Chem. Abstr.*, **31**, 842 (1937).
- 8) L. Desalbres, Franz. Pat. 871333, *Chem. Abstr.*, **43**, 4873 (1949).

9) J. Brodshin, *Bull. Inst. Pin.*, **1938**, 89, 118, 159, 203; *Chem. Abstr.*, **33**, 4803 (1939).

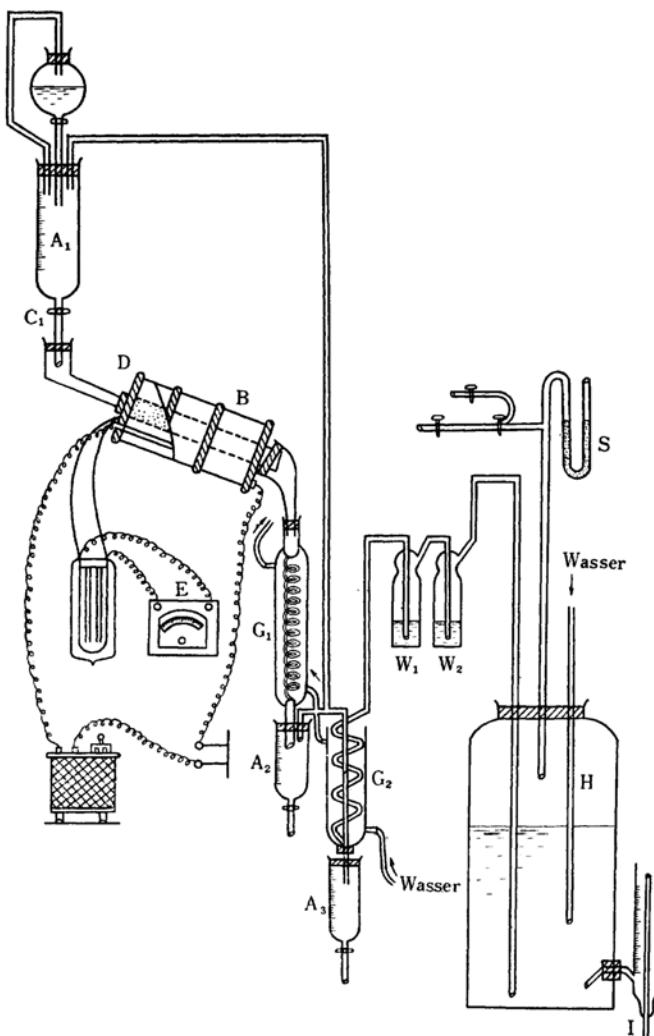


Abb. 1. Experimentelle Vorrichtung.

A₁, A₂, A₃: Scheidetrichter mit Skalen

B: Elektrofen

C₁: Hahn

D: Reaktionsrohr

E: Thermometer

G₁, G₂: Rückflusskühler

H: Gassammler

I: Vorlage

S: V-Rohr

W₁, W₂: Waschflasche

Durchmesser dar. Das mit gewisser Menge Katalysatoren eingefüllte Reaktionsrohr wird in den Elektrofen eingebracht und 3~5 Std erhitzt, damit die Katalysatoren aktiviert werden. Dann wird gewisse Menge wasserfreies Benzol (100 oder 200 ccm) in A₁ in 1 eingegossen und unter Regelung des Hahns C₁ und mit vorgeschriebener Raumgeschwindigkeit ununterbrochen abtröpfeln gelassen. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden in A₂ und A₃ gesammelt, während die gasförmigen Produkte in den Gassammler H zugeführt werden. Während dessen sollen die Oberflächen der Flüssigkeiten inner- und ausserhalb des U-Rohrs S stets unter einem verminderterem Druck gehalten bleiben. Unter dieser Regelung wird der ganze Versuch durchgeführt.

Nach dem fertigen Abtröpfeln der ganzen Proben-

menge in das Reaktionsrohr wird die Erhitzung eine weitere Stunde fortgesetzt. Die flüssigen Produkte werden dann destilliert, nach verschiedenen Siedepunkten eingeteilt und analysiert.

Zubereitung der Proben.—Da das in der Wärme verflüssigte Kolophonium auch bei über 150°C behaltener Temperatur zufolge eventuell eintretenden Temperaturabsinken weitgehende Viskositätsveränderung erfährt, ist es äusserst schwierig, das Kolophonium mit einer konstanter Raumgeschwindigkeit in das Reaktionsrohr zu bringen.

Rohes Kieferharz ist auch mit der ähnlichen Schwierigkeit verbunden. Diese Schwierigkeiten wurden von uns dadurch behoben, dass das Kolophonium und das rohe Kieferharz jeweils in gewisser Menge Benzol zuerst gelöst und als solche Lösungen in das Reaktionsrohr eingebracht werden.

Es wurde 500 g davon in absolutem Benzol gelöst und 1 Liter Lösung wurde erhalten. Eine Entnahme dieser Lösung wurde auf dem Wasserbad bei der möglichst niedrigen Temperatur abgedämpft und das gemessene Gewicht des Rückstandes wurde zum Gewicht des Kolophoniums gemacht.

Zubereitung des Katalysators.—Es wurden beim Versuche 12 Sorten Katalysatoren eingesetzt. Einzelkatalysatoren: Japanische Säureerde, Kieselgur, Bimsstein, Kaolin und Bentonit.

Mischkatalysatoren: Japanische Säureerde—Alumininoxid (70 : 30), —Aktivkohle (50 : 50), —Zinkoxyd (70 : 30), —Titanoxyd (70 : 30), Eisenoxyd (70 : 30), —Kieselsäureanhidrid (70 : 30), Zinksulfat (70 : 30).

Die Mischkatalysatoren wurden folgenderweise zubereitet. Zinkoxydpulver wurde, z. B., mit Wasser von ca. 50°C gut gerührt und im Mörser unter Zusetzung mit der japanischen Säureerde möglichst homogen vermischt. Anschliessend werden davon Kugeln von 5~8 mm Durchmesser hergestellt, bei 60°C 2 Std angetrocknet, weiter bei 110~120°C 1 Std vollständig abgetrocknet. Dann werden sie nach Packung im Reaktionsrohr bei 500°C ca. 3 Std zur Aktivierung erhitzt.

Berechnung der Ausbeute.—Das Kolophonium besteht hauptsächlich aus Harzsäure, Abietinsäure und Dextropimarsäure, während das rohe Kieferharz daneben noch Terpene gemischt enthält. Daher ist mit Recht zu erwarten, dass als seine Abbauprodukte gesättigte und ungesättigte aliphatische Säuren und aromatische Kohlenwasserstoffe u. s. w. gegeben sind. In folgerichtiger Überlegung, dass diese Substanzen nach weiterem Abbauen auch Benzole bilden würden, wurde noch vor Einschickung der Proben-Benzollösung in dem Reaktionsrohr eine gewisse Menge absolutes Benzol ins Rohr eingeschickt und unter gleichen Bedingungen wie bei der Probelösung erhitzt. Die als Destillate auslaufenden Benzolmengen wurden bestimmt und

das an Katalysatoren absorbierten Benzol gemessen, um die Resultate dem Berechnen in dem richtigen Versuche zugrunde zu legen.

Es wird z. B. angenommen, dass als Katalysator japanische Säureerde benutzt und bei 450°C reagieren gelassen wird. Zuerst werden *A* ccm absolute Benzol zugegeben und erhitzt, wobei *b* ccm Produkte als Destillate erhalten werden. Und *d* ccm Benzol werden davon festgestellt.

Andererseits werden *M* ccm Kolophonium-Benzollösung gleicherweise reagieren gelassen, wobei *E* ccm als Destillate von dem Vorlauf bis 85°C aufgefangen werden. Dann ist die Menge der flüssigen Reaktionsprodukte, die bis zur Temperatur von 85°C tatsächlich zu erhalten sind, mit folgender Gleichung auszudrücken:

$$E - M \times \frac{107}{200} \times \frac{d}{A} \text{ ccm}$$

Werden die Destillate von 85 bis 200°C zu *F* ccm und solche über 200°C zu *G* ccm gesetzt, so ist die Gesamtmenge der Destillate, *N* ccm, folgenderweise ausdrückbar:

$$N = \left(E - M \times \frac{107}{200} \times \frac{d}{A} \right) + F + G$$

Für das rohe Kieferharz wurde es auch anhand obiger Methode berechnet. Es ist bekannt, dass Benzol bei ihrer Druckströmung durch erhitztes Eisenrohr zufolge der dann eintretenden Polymerisation Diphenyl und Triphenyl erzeugen. Da aber diese Bildung nur insgesamt weniger als 1% bezogen auf die eingesetzten Benzole geschieht war in dieser Versuchsreihe solcher Fehler unberücksichtigt.

Falls Zinkoxyd—japanische Säureerde und Zinkchlorid—japanische Säureerde als Katalysatoren benutzt wurden, wurden Abbauprodukte zweifelsohne festgestellt, die niedriger sieden als Benzol. Diese Tatsache wurde natürlich bei Durchführung der Versuche berücksichtigt.

TABELLE I. ERGEBNISSE DER KONTINUIERLICHEN VERSUCHE*

Sorten der Katalysatoren	Kieselgur			Japanische Säureerde			Japanische Säureerde und Alumininoxid (70 : 30)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Male der Kontinuierlichen Anwendung	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Diverse Gase, l	4.8	4.8	4.8	17.5	15.6	14.2	6.7	4.4	10.2
Flüssige Produkte von niedrigen Siedepunkt, g	34.8	23.5	28.7	28.4	32.2	26.1	33.9	33.0	24.4
von hohen Siedepunkt, g	18.9	43.9	47.7	40.2	37.8	42.2	20.9	23.8	39.7

* Abbaureaktion von je 100 g Kolophonium mit 94 g Katalysatoren bei 450°C.

TABELLE II. VERÄNDERUNGEN DES PROZENTUALEN AUSBEUTEVERHÄLTNISSES DER FLÜSSIGEN PRODUKTE IM ZUSAMMENHANG MIT DEN VERMEHRTHEN WIEDERHOLUNGEN DER KONTINUIERLICHEN ANWENDUNGEN*

Male der kontinuierlichen Anwendung	1	2	3	4	5	6	7	8
Flüssige Abbauprodukte von niedrigen Siedepunkt, %	9.6	20.0	26.2	21.3	20.0	15.5	14.2	14.0

* Abbaureaktion von je 100 g Kolophonium mit 97 g Kieselgur bei 450°C.

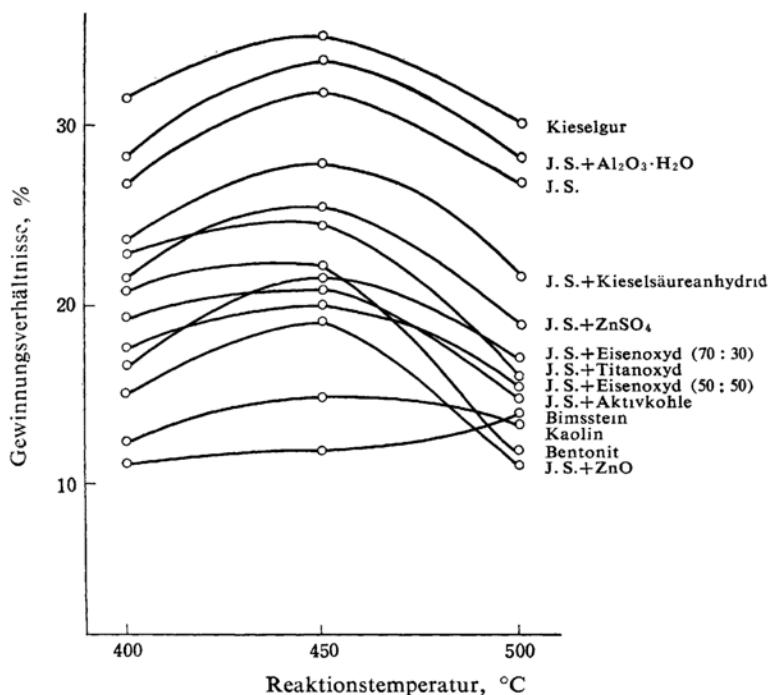


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und Gewinnungsverhältnisse der flüssigen Produkte von niedrigem Siedepunkte.

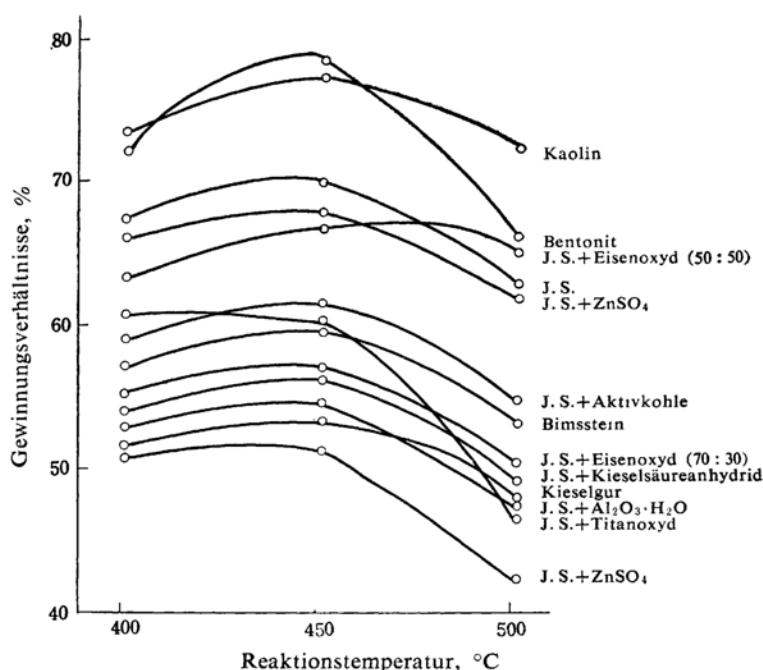


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und Gewinnungsverhältnisse der flüssigen Produkte.

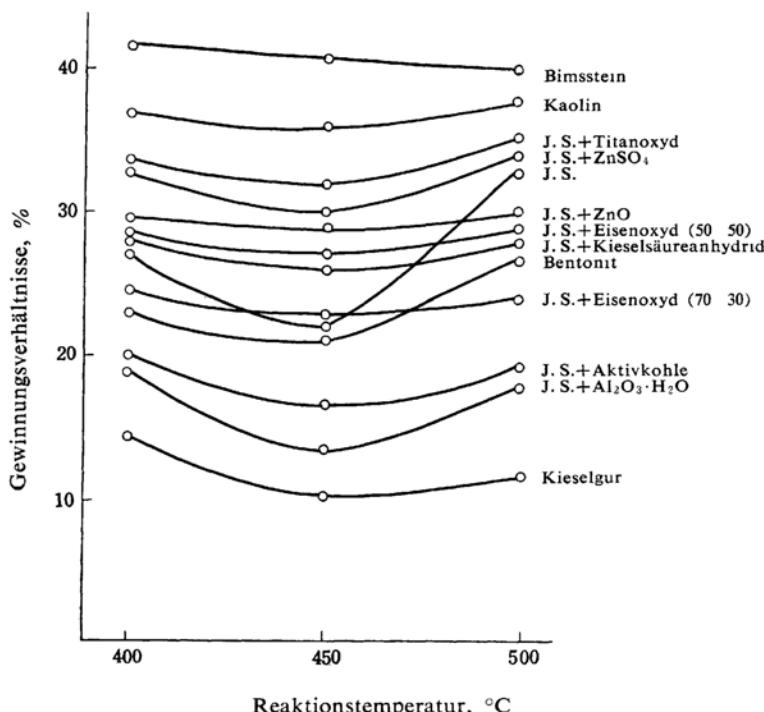


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und Gasentwicklungsmenge.

Flüssige Produkte in Abb. 1—A₂ werden nach mehrmaligem Wäscheln der Feindestillation unterzogen, und zwar dreiteilig abdestilliert, nämlich von dem Vorlauf bis zu 85°C, von 85 bis zu 200°C und von 200°C bis zu Trockenpunkt.

Der Destillationsverlust wurde nämlich nur bei dem niedersiedenden Fraktionen berücksichtigt. Der Verlust während des Wäschens und Abtrocknens ist aber über die ganzen Fraktionen gleichmäßig, so dass er zu *W*ccm und der Destillationsverlust zu *L*ccm gesetzt wird. Nach folgender Gleichung wird die Ausbeute berechnet:

Fraktion bis zu 200°C.....

$$\left(E - M \times \frac{107}{200} \times \frac{d}{A} \right) + F + L + W \times \frac{E+F}{E+F+G}$$

Fraktion über 200°C hinaus.....

$$G + W \times \frac{G}{E+F+G}$$

Gasförmige Produkte werden aus der Flasche H genommen, nach dem Hempel'schen Verfahren Kohlendioxyd etc. mengenmäßig geprüft, dann mit 64% Schwefelsäure auf Isobutylén, mit 87% Schwefelsäure auf Butylén und Propylén, ferner mit 100% Schwefelsäure auf Äthylen analysiert.

Versuchsergebnisse

Kolophonium besteht hauptsächlich aus Harzsäure, ferner Abietinsäure und Dextropimarsäure. Bei katalytischem Abbau trennt sich die Carboxyl-Gruppe los, um sich in Kohlendioxyd, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd oder Wasser umzuwandeln. In Tabelle I

sind mit der Beziehung als „diverse Gase“ ihr Produktionsverhältnis angegeben. Bei diesen Gasen handelt es sich meistens um Kohlenmonoxyd und Wasserstoff mit geringem Anteil an Paraffin von niedriger Klasse. Bekanntlich ist aus Dextropimarsäure die Äthylen-Gruppe und aus Abietinsäure die Isopropyl-Gruppe leicht abspaltbar. Bei der katalytischen Abbau wie in vorliegendem Versuch müssen aber äußerst komplizierte Änderungen wie Polymerisation oder Verschiebung der Doppelbindung geschehen. Somit wird es nicht angebracht sein, direkt aus dem Bildungsverhältnis von Olefin auf das Abbauvermögen der Katalysatoren zu schliessen.

Kurz gefasst, ist es aus dem Versuchsergebnissen klar geworden, dass es zwischen der Ausbeute der flüssigen niedersiedenden Produkte und der Entwicklungsmenge der diversen Gase einen untrennbaren Zusammenhang besteht. Es wird demnach zu folgern, dass die geeignetesten Bedingungen für die Abbaureaktion mit vorzüglichen Katalysatoren eine erhöhte Bildung der niedersiedenden Fraktion und eine verminderte Gasentwicklung logischerweise ergeben.

Um zu finden, wie sich die Ausbeute an niedrigsiedenden flüssigen Produkten in Abhängigkeit von Reaktionstemperaturen verändert, wurden verschiedene Katalysatoren zum Abbau des Kolophoniums eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in Abb. 2

und 3 abgebildet, während die Gasentwicklungsmengen in Abb. 4 miteinander vergleichend gezeigt sind.

Die Ergebnisse der 8-malig kontinuierten Reaktion sind in Tabelle II aufgestellt. Es sei noch bemerkt, dass sich die an den Katalysatoren sich anlagernde freie Kohlenstoffmenge bei 3-maliger und 8-maliger kontinuierlicher Anwendung jeweils als 11 und 45 aufwies.

Die Ergebnisse bezüglich der Haltbarkeit, des Vermögens und der Regenerierbarkeit der Katalysatoren zeigen, dass als Katalysator für Abbau des Kolophoniums die Kieselgur der Beste ist. Dabei wird nämlich die höchste Produktionsmenge von flüssigen Fraktionen von niedrigem Siedepunkt schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur erzielt. Andererseits liefern japanische Säureerde und das Gemisch derselben mit Aluminiumoxyd (70 : 30) gleiche gute Ergebnisse wie Kieselgur, sie besitzen aber den Nachteil einer kürzeren Haltbarkeit.

Von den Mischkatalysatoren zeigen das Gemisch der japanischen Säureerde mit Kiesel säureanhydrid (70 : 30) und dasselbe mit Zinksulfat (70 : 30) sowie dasselbe mit Titan oxyd (70 : 30) verhältnismässig gute Ergebnisse, sie liegen aber hinter der obenge nannten Kieselgur zurück.

Kohlenstoffanlagerung

Die Bestimmung der Anlagerung freien Kohlenstoffs an 100 g Katalysator bei Abbau von 100 g Kolophonum ergab die Ergebnisse

TABELLE III. ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KATALYSATORENSORTEN UND KOHLENSTOFF ANLAGERUNGSMENGE BEI DER ABBAUREAKTION VON KOLOPHONIUM

Katalysatoren, 100 g		B	C
	A	°C	g
Japanische Säureerde	—	450	6.4
"	—	500	4.4
Kieselgur	—	450	1.8
Bentonit	—	450	4.2
Kaolin	—	450	2.6
Bimsstein	—	450	8.0
Japanische Säureerde	Aluminiumoxyd	70 : 30	450 6.3
"	Zinkoxyd	70 : 30	500 9.2
"	Titaniumoxyd	70 : 30	500 8.5
"	"	70 : 30	450 7.7
"	Eisenoxyd	70 : 30	450 5.0
"	Kiesel säure anhydrid	70 : 30	500 5.7
"	Aktivkohle	50 : 50	450 1.7

A: Mischverhältnis

B: Reaktionstemperatur

C: Kohlenstoffanlagerung bezogen auf 100 g Einsatz des Ausgangsmaterials

in Tabelle III. In der Annahme, dass nach dem bei gleicher Temperatur erfolgten Abbau die Katalysatoren an ihrem eignen Gewicht keine Veränderung erfahren, wurde die Gewichtszunahme der Katalysatoren mit der angelagerten Kohlenstoffmenge gleichgestellt. Mit dieser Methode ist allerdings die aktuelle Anlagerungsmenge des Kohlenstoffs nicht zu ermitteln, aber sie ist insofern anwendbar, als das „anscheinende Gewicht“ nur zum Vergleich der Katalysatoren untereinander in Frage kommt. Diese zeigen, dass die Kieselgur oder das Gemisch von japanischer Säureerde mit Aktivkohle als Katalysator die geringste Anlagerung und Kaolin die nächst-geringste ergibt.

Haltbarkeit der katalysatorisch eingesetzten Kieselgur

Um die Kieselgur auf ihre katalysatorische Haltbarkeit zu prüfen, ein Zapfen für Umschaltung angebracht wurde, um bei fertigem Tröpfeln einer gewissen Menge des Kolophoniums jedesmal die flüssigen Produkte und Gas aufzufangen. Die flüssigen Produkte wurden destilliert und in 2 Fraktionen bis 200°C und über 200°C eingeteilt. Von den Gasen wurden die Anteile an Kohlendioxyd, Wasserstoff, Olefinen, Parafinen und so weiter prozentual analytisch bestimmt.

Als Katalysator wurden 108 g Kieselgur, eingesetzt und 100 g Kolophonum mit einer Raumgeschwindigkeit von 18 ccm/Std ins Reaktionsrohr bei 450°C geschickt.

Die an dem Katalysator angelagerte Menge freien Kohlenstoffs betrug nur 64 g erst nach dem beendeten Abbau von 1700 g Kolophonum. Daher ist anzunehmen, dass die Haltbarkeit dieses Katalysators verhältnismässig lang ist.

Bestandteilmässige Untersuchung der flüssigen Produkte

Es wurden die flüssigen Produkten zuerst in die zwei Fraktionengruppen, nämlich in die bis zu 200°C und die darüber, eingeteilt. Die Erste wurde weiterer Feindestillation unterworfen. Hiervon wurden die Fraktion von Sdp. 85~90°C in Eisessig gelöst, brominiert, destilliert, um Brombenzol ergeben zu lassen, damit Benzol ermittelt wurde.

Auch zur Ermittlung des Toluols wurden die Fraktion von Sdp. 108~115°C weiterer Feindestillation unterzogen und in 2,4-Dinitrotoluol überführt. Dann wurde die Fraktion von Sdp. 128~145°C weiterer Feindestillation unterzogen, oxydiert, wonach Terephthalsäure zur Ermittlung des *p*-Xylol erfasst wurde. Von der Fraktion von Sdp. 149~159°C

wurde Cumol, von derselben von Sdp. 159~171°C Pseudocumol, und von derselben *p*-Cumol als sulfonsaures Barium gesondert und ermittelt. Trennung weiterer Bestandteile war äusserst erschwert, so dass eine Reindarstellung unmöglich war.

Als Bestandteile der flüssigen Produkte von höherem Siedepunkt als 200°C wurden Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Reten ermittelt. Naphthalin war von den Kondensaten bei Sdp. 215~235°C leicht als Pikrat ermittelt.

Die aus dem Kondensat von Sdp. 320~360°C ausgeschiednen Kristalle konnten nach Umkristallisierung aus Alkohol mit anschliessender Oxydation zu Anthrachinon als Anthrachinon nachgewiesen wurde. Ferner wurde Phenanthren nachgewiesen, indem die aus der Mutterlauge der Anthracen-Umkristallisierung erhaltenen Kristalle mit Chromsäureanhydrid zu Phenanthrachinon oxydiert wurden.

Die Trennung des Retens war äusserst schwierig. Die Kondensate über Sdp. 360°C wurden nämlich stark abgekühlt. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle wurden getrennt. Durch ihre Umkristallisation wurde das dabei zuerst zur Abscheidung kommende Anthracen getrennt. Die Mutterlauge wurde mit Pikrinsäure-Benzollösung zugesetzt, wodurch Reten-pikrat zur Ausfällung kam. Dies wurde durch Mischprobe nachgewiesen.

Zusammenfassung

Es wurden gefunden, dass als Katalysator zur Herstellung nützliche Kohlenwasserstoffe beim katalytischen Abbau des Kolophonums nach dem Gasphaseverfahren bei gewöhnlichem Druck die Kieselgur auch für kontinuierliche Arbeit der Hervorragendste ist.

Die Reaktionstemperaturen um 450°C sind die Optimalen, wobei der prozentuale Gewinnungssatz für die flüssigen Produkte 53.7% beträgt. Diese flüssige Produkte werden in die Fraktion bis zu 200°C und dieselbe darüber eingeteilt. Aus der Vorderen wurden Benzol, Toluol, Xylol, Cymol, Pseudocymol, *p*-Cymol nachgewiesen, während aus der Letzteren Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Reten ermittelt wurden.

Bei den gasförmigen Produkten betrug der prozentuale Gewinnungssatz 8.6%. Sie bestanden hauptsächlich aus Kohlendioxyd, Olefine, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Paraffinen.

Zum Schluss sei es noch bemerkt, dass die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eiichi Funakubo an der Technischen Fakultät der Universität zu Osaka durchgeführt wurde.

*Chemisches Institut der
Technischen Fakultät der
Universität zu Osaka
Miyakojima-ku, Osaka*