

und Eisenalaun-Lösung hergestellt und einzeln mit Thiosulfat gemessen. Bei der Kupferlösung machte es nicht den geringsten Unterschied, ob sie dabei mit Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure angesäuert würde. Dann wurden Gemische beider Lösungen in stark wechselnden Mengen hergestellt und ohne und mit Phosphat-Zusatz gemessen; stets wurde im ersten Fall die der Summe, im zweiten nur die dem Kupfer entsprechende Menge Thiosulfat verbraucht.

84. Franz Fischer: Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte. Bemerkungen zu der Arbeit von F. Schütz¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Vor kurzem veröffentlichte F. Schütz in diesen Berichten eine Arbeit, betitelt »Zur Kenntnis des Urteeres«. Seine Ergebnisse stehen in wesentlichen Punkten, z. B. bzgl. der Zusammensetzung des Steinkohlen-Benzins und des Vorkommens der Carbolsäure im Widerspruch mit dem, was meine Mitarbeiter W. Gluud, P. K. Breuer und ich vor mehreren Jahren in den »Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle« veröffentlicht haben²⁾.

Wir fanden damals, daß das Steinkohlen-Benzin nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt (höchstens 3% Benzol), daß es ein so geringes spez. Gew. besitzt (d_{15} : 0.718—0.720 für die Fraktion 60—100°), wie russisches Benzin³⁾ (und erst unter —100° gefriert⁴⁾). Im Gegensatz hierzu berichtet Hr. Schütz, daß sein Benzin vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe enthält und nur nebenbei hydro-aromatische.

Ferner stellten wir fest, daß der Steinkohlen-Urteer fast gar keine Carbolsäure enthält, sondern nur höhere Homologe. Hr. Schütz findet dagegen in seinem Urteer sogar mehr Carbolsäure, als im Kokerei-Teer vorhanden ist. Dies sind Widersprüche, die zweifellos der Aufklärung bedürfen.

Ich bezweifle nicht im mindesten die Richtigkeit der einzelnen Befunde des Hrn. Schütz, glaube aber nicht, daß die Verschiedenheit der von ihm bzw. von uns benutzten Steinkohlen genügt, die Differenz aufzuklären, sondern ich bin durch das Studium der Schützschen Arbeit zu der Überzeugung gekommen, daß er nicht wie wir einen bei möglichst niedriger Temperatur hergestellten Urteer untersucht hat, sondern ein Überhitzungsprodukt eines solchen.

1) B. 56, 162 [1923].

2) Abh. Kohle in den ersten drei Bänden.

3) Abh. Kohle 2, 327 [1917]. Dessen Dichte ist nach Markownikoff für die Fraktion 60—100° d_{15} : 0.7290.

4) Abh. Kohle 2, 331 [1917]. Die Fraktion 60—100° war bei —80 bis —90° noch dünnflüssig, bei —120° dickflüssig.

5) Abh. Kohle 2, 327 [1917] steht folgende Fußnote, die auch hier wichtig ist: »Bei der Vakuum-Destillation der Steinkohle haben Jones und Wheeler Pentan und Hexan, aber kein Benzol nachgewiesen. Aus einer Kannelkohle hat schon vor längerer Zeit Schorlemmer, A. 125, 103 [1863], ähnliche Produkte erhalten. Daß aber ohne Anwendung des Vakuums und mit gewöhnlichen Humuskohlen Benzin erhalten werden kann, war bisher nicht bekannt.«

Dafür habe ich folgende Anhaltspunkte⁶⁾: Als Temperatur für die Abschwellung wird von ihm 500—600° angegeben. Die zur Urteer-Gewinnung notwendige Temperatur liegt aber nach übereinstimmenden Angaben aller Forscher etwa 100° niedriger. Ferner ist bekannt, daß jede höhere Temperatur sekundäre Veränderungen hervorruft.

In unserer Drehtrommel wird diskontinuierlich gearbeitet. Die benzintartigen Kohlenwasserstoffe, die z. B. bei 300° entweichen, gelangen in den Kühler, ohne noch nachträglich auf höhere Temperatur erhitzt zu werden, weil der ganze Ofen erst 300° warm ist.

In dem zur Zeit üblichen, kontinuierlichen Drehofen in Schalke geraten aber alle Destillationsprodukte, da sie auf derselben Ofenseite wie der Koks abgezogen werden, noch nachträglich auf die Maximaltemperatur des Ofens von etwa 600°, selbst falls sie, wie die Benzine, bei 300° aus der Kohle schon vollkommen entwichen waren.

Hr. Schütz weist übrigens sogar selbst darauf hin, daß zwischen 600° und 700° die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Benzol dehydriert werden; es scheint mir deshalb sicher, daß die höhere Temperatur seines eisernen Drehofens die Ursache dafür ist, daß sein Benzin vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, d. h. dehydriert worden ist. Auch andere Urteer-Bestandteile werden in solchen kontinuierlichen Drehöfen verändert.

Wenn Hr. Schütz anführt, daß das von ihm untersuchte Produkt »Urteer« sei, weil es kein Naphthalin enthalte, so kann ich ihm leider nicht beipflichten. Zwar haben Gluud und ich seinerzeit⁷⁾ den Satz aufgestellt: »Tieftemperatur-Teer enthält kein Naphthalin«, aber nicht gesagt, daß alle Teere, die kein Naphthalin enthalten, deswegen Tieftemperatur-Teere seien. Gleich auf der folgenden Seite (217) steht nämlich: »Für Fälle, wo kein Naphthalin gefunden wird, ist eine feinere Untersuchung erforderlich. Naphthalin-freier Teer ist nicht immer Tieftemperatur-Teer, da nicht notwendigerweise die Überhitzung immer so weit getrieben zu sein braucht, daß sie schon zur Naphthalin-Bildung geführt hat, so daß zwar ein naphthalin-freier, aber doch immerhin schon überhitzt gewesener Tieftemperatur-Teer vorliegen kann. Ein Verfahren, hier zu entscheiden, gründet sich auf die Verschiedenheit der spez. Gewichte und der Löslichkeit einzelner Bestandteile des Teeres.«

Ein solcher Fall liegt bei dem Teer des Hrn. Schütz offenbar vor, und damit erklärt sich zwanglos der Unterschied zwischen den Ermittlungen des Hrn. Schütz und den unserigen.

Auf die Überhitzung ist auch die Bildung der Carbolsäure im Schützschen Teer zurückzuführen. Breuer und ich⁸⁾ haben gezeigt, daß beim Überhitzen des Urteers die Menge der Carbolsäure sich vermehrt und hierfür auch schon folgender Vermutung Ausdruck gegeben: »Wir nehmen nämlich an, daß Phenole mit längeren Seitenketten unter Abspaltung von Olefin-Kohlenwasserstoffen in Carbolsäure übergehen können.« Eine Literaturstelle, die Hrn. Schütz entgangen ist.

⁶⁾ Es ist mir auch durch mündliche Mitteilung bekannt geworden, daß der Drehofen in Schalke, um die völlige Ausschwelung in kurzer Zeit zu erreichen, also aus wirtschaftlichen Gründen, höher, als sonst nötig wäre, erhitzt wird.

⁷⁾ Abh. Kohle 2, 216 [1917]. ⁸⁾ Abh. Kohle 3, 95 [1918] Fußnote.

Als Gasmenge je Tonne Kohle gibt Hr. Schütz 110 cbm an, während wir und viele andere (z. B. F. Förster) immer nur 50—70 cbm je Tonne erhielten. Will man nicht annehmen, daß durch Hereinsaugen von Luft in den Schalker Drehofen das abgezogene Gasvolumen so groß geworden ist, so bleibt nur die Erklärung, daß durch die höhere Temperatur des Ofens sekundäre Wasserstoff-Abspaltung usw. aus den Produkten der Destillation eingetreten ist. Ob auch das von Hrn. Schütz in seinem Drehofen teer isolierte Aceton irgend einer Überhitzung seine Entstehung verdankt, läßt sich einstweilen noch nicht sagen. Daß es aber sowohl in dem bei höherer Temperatur hergestellten gewöhnlichen Steinkohlenteer, als auch in dem im allgemeinen bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Braunkohlen-teeer enthalten ist, war bereits bekannt. Für den Steinkohlenteer hat es Fr. Heusler⁹⁾ im Benzolvorlauf identifiziert, für den Braunkohle-teeer Th. Rosenthal¹⁰⁾ im Schwelwasser. Trotzdem erscheint die Feststellung des Hrn. Schütz, daß in seinem Teer das Aceton in relativ großer Menge vorkommt, als praktisch wichtiger Fortschritt.

Schließlich sei mir noch zu sagen gestattet, daß ich nie die Ansicht vertreten habe, daß die Neutralöle des Urteers im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe bestehen. An den beiden von Hrn. Schütz zitierten Stellen kommt wohl das Wort Paraffin vor, aber wie man sich beim sorgfältigen Lesen überzeugen kann, in ganz anderem Sinne.

Mülheim-Ruhr, den 16. Januar 1923.

85. H. Pauly und K. Wäscher:
Synthese von Cumar- und Coniferaldehyden.

[Aus d. Privatinstitut von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Hinsichtlich der Natur des sog. Lignins hat Klason¹⁾ neuerdings wiederholt die Hypothese aufgestellt, Lignin sei zum Teil polymerisierter Coniferaldehyd. Ohne uns zunächst zu dieser Frage zu richten, möchten wir im Hinblick auf die im vorletzten Heft dieser Zeitschrift erwähnten erfolglosen Versuche Klasons, den Aldehyd durch alkalische Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd aufzubauen, eine Methode mitteilen, nach der man allgemein Phenol-acroleine, also auch Coniferaldehyd, in verhältnismäßig glatter Weise synthetisch erhalten kann.

Es scheint Klason entgangen zu sein, daß schon Ferd. Tiemann²⁾ seinerzeit sich vergeblich bemüht hat, auf dem nämlichen Wege, wie er, Vanillin mit Acetaldehyd zu verketteten, und auch eigene Versuche lehrten uns, daß auch auf saurem Wege — wir bedienten uns als Kondensationsmittel der in anderen Fällen mit gutem Erfolge benutzten wasserfreien Ameisensäure³⁾ — nicht mehr zu erreichen war, als auf dem alkalischen. Als Oxy-aldehyd zeigt eben das Vanillin die gleiche Reaktionsverminderung seiner Aldehydgruppe, wie andere Verbindungen seiner Klasse; eine Erscheinung, die Pauly und v. Buttlar⁴⁾ vor mehreren Jahren zum

⁹⁾ B. 28, 495 [1895]. ¹⁰⁾ Z. Ang. 14, 665 [1901].

¹⁾ B. 53, 1864 [1920]; 55, 448 [1922]; 56, 300 [1923]. ²⁾ B. 18, 3487 [1885].

³⁾ z. B. Pauly und Neukam, B. 40, 3493 [1907].

⁴⁾ A. 388, 230 ff. [1911].