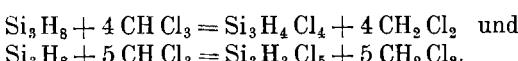


dumpf nach Siliciumwasserstoffen riechende Flüssigkeiten. In Benzol-Lösung mit Wasser behandelt, gingen sie unter heftiger Reaktion in feste weiße Substanzen über, in denen die Chloratome durch Hydroxyl oder Sauerstoff ersetzt waren, die aber die Si-Si-Si-Kette und auch die Si-H-Bindungen noch unversehrt enthalten mußten, da sie aus dem Chlorid ohne Wasserstoff-Entwicklung entstanden. Durch Alkali wurden sie zu Kiesel-säure und Wasserstoff zersetzt. Auch diese Oxy- und Oxo-Abkömmlinge des Trisilans dürften in isomeren Formen zu erhalten sein. Das Endprodukt der Trisilan-Hydrolyse ist bereits bekannt; es ist das 1.3-Bis-(oxy-oxo)-2.2-dioxy-trisilan $\text{SiO(OH)}_2 \cdot \text{Si(OH)}_2 \cdot \text{SiO(OH)}$, welches Gattermann und Ellery¹³⁾ Silico-mesoxalsäure nannten.

Die Reaktion zwischen Si_3H_8 und CHCl_3 verläuft also bei dem von uns gewählten Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer überwiegend nach den Gleichungen:



Mit ihrem glatten Austausche von Wasserstoff und Chlor zeigt sie besonders eindringlich, daß das Silicium elektropositiver ist, daß es größere Affinität zu negativen Liganden hat als der Kohlenstoff.

Chloroform geht hier fast ganz in Methylenechlorid über, während sich sonst bei derartigen Reaktionen verschiedene Chlorierungsprodukte des Methans die Wage zu halten pflegen. In der Einwirkung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hat man ein brauchbares Verfahren, höhere Silane in die für Synthesen nützlichen Chloride überzuführen.

Frl. Jenny Cahn danken wir für eifrige und geschickte Hilfe.

154. Franz Schütz, Wilhelm Buschmann und Heinrich Wisselbach: Bemerkungen zur Abhandlung von Franz Fischer »Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte«.

(Eingegangen am 9. April 1923.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von F. Fischer »Über Steinkohlen-Urteer und seine Überhitzungsprodukte¹⁾ veranlaßt uns, die Ergebnisse einer Untersuchung über die Bedingungen der Entstehung des Urteers aus Steinkohle mitzuteilen. In der genannten Abhandlung vertritt F. Fischer die Ansicht, daß die von uns untersuchten Produkte nicht mehr in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit vorgelegen hätten, sondern durch Überhitzung nachträglich verändert worden seien. Hierauf sollen die bemerkenswerten Unterschiede der Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen gegenüber den von uns kürzlich mitgeteilten zurückzuführen sein²⁾.

Es war mithin festzustellen: 1. ob die Schmelztemperatur in dem von uns benutzten großen Schmelzofen (vergl. 1. Abhandl.) wesentlich höher liegt, als in dem von F. Fischer konstruierten Drehtrommelofen, 2. bei welcher Temperatur die pyrogene Zersetzung der Kohle unter Bildung

¹⁾ B. 32, 1114 [1899].

¹⁾ B. 56, 601 [1923].

²⁾ B. 56, 162 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 84 [1923]; B. 56, 869 [1923].

von Urteer sich vollzieht, und 3. inwiefern sich der bei möglichst tiefer Temperatur in dem Fischerschen Ofen erhaltene Teer von dem in unserer großen Schwellanlage gewonnenen Produkten unterscheidet.

In der ersten Veröffentlichung haben wir die Schwelltemperatur zu 500—600° angegeben. Diese Angabe bezieht sich jedoch nicht auf Temperaturmessungen im Innern des Ofens, sondern auf die Temperaturen, die in den Heizkammern unterhalb der Trommel herrschen. Die Temperaturen, die in der Drehtrommel erreicht werden, können infolge der großen Dimensionen des rotierenden Ofens nicht dauernd in einfacher und einwandfreier Weise gemessen werden. Wir haben jedoch inzwischen festgestellt, daß innerhalb der Trommel, also in der schwelenden Kohlenschicht, an keiner Stelle eine Temperatur von 480° erreicht wird. Es zeigte sich nämlich, daß Bleichlorid, welches in Form von kleinen Stücken in einer verschlossenen Eisenkapsel 4 Stdn. im Ofen verweilte, nicht geschmolzen oder gesintert war. Der Schmelzpunkt dieses Präparates, das wiederholt aus Wasser umkristallisiert und sodann eingeschmolzen wurde, lag bei mehrfachen Messungen zwischen 475° und 480°.

Bezüglich der Bildungstemperatur des Urteers sind wir auf Grund von Versuchen, die in dem von F. Fischer konstruierten Drehofen³⁾ ausgeführt wurden, in Übereinstimmung mit Fischer und anderen Forschern zu der Ansicht gekommen, daß eine Temperatur von 400—500° ausreichend ist. Dagegen können wir Fischers Meinung, daß das Benzin bereits bei 300° aus der Kohle entweicht, nicht teilen. Dies trifft nicht allein auf die von uns im großen abgeschwelte Hardenberg-Kohle zu, sondern auch auf eine Reihe von anderen Kohlen, wenn auch geringe Abweichungen bezüglich des Beginns der Teerbildung und seiner Zusammensetzung sich ergeben haben.

Es zeigte sich, daß die Kohle bei allmählichem Erhitzen das mechanisch anhaftende Wasser abgibt, wobei man die Temperatur über 300° steigern kann, ohne daß Gas, Benzin oder Teer in merklichen Mengen gebildet werden. Der Beginn der Teerbildung, der am leichtesten an der gleichzeitigen Bildung von Gasen verfolgt werden kann, liegt bei 370—380°. Eine lebhafte Teer- und Gasentwicklung tritt erst von 400° an ein. Die pyrogene Zersetzung der in der Kohle vorhandenen teerbildenden Stoffe spielt sich in der Hauptsache innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen ab, sie liegen zwischen 400° und 450°. Oberhalb 450° läßt bei allmählich weitersteigender Temperatur die Teerbildung rasch, der Gasstrom langsamer nach, und gegen 500° ist nach 6—7-stündiger Erhitzungsdauer die Verschmelzung im allgemeinen beendet.

Die Ausbeuten an gewinnbaren Produkten hängen sehr von der Art der Kohle ab. Die von uns untersuchte Gasflammkohle der Zeche Fürst Hardenberg liefert bei völligem Abschwellen bis 500° 90 kg Urteer und 50 cbm Gas pro Tonne. Bricht man die Verschmelzung bei 450° ab, so sind die Ausbeuten geringer. Die früher zu 110 cbm angegebene Gasausbeute beruht auf einem Messungsfehler, der auf Versagen der Instrumente zurückzuführen ist.

Ehe wir auf die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte eingehen, sei bemerkt, daß unsere bisherigen Untersuchungen sich auf die-

³⁾ Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 1, 114.

jenigen Leichtöle beziehen, welche man beim Entwässern des Teeres erhält (Teer-Benzine). Die Gas-Benzine standen uns zu Beginn unserer Untersuchungen noch nicht zur Verfügung. Die Teer-Benzine unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung merklich von den Gas-Benzinen, welche durch Waschen oder Komprimieren der Schwelgase erhalten werden. Eine genauere Untersuchung dieser Produkte ist bis jetzt noch nicht erfolgt. Wir haben daher diese Gas-Benzine bei dem Vergleich zwischen dem im großen und kleinen Ofen erhaltenen Leichtölen außer Betracht gelassen. Eine scharfe Trennung zwischen Gas- und Teer-Benzin läßt sich übrigens nicht durchführen, da je nach dem Wirkungsgrad der Kondensationsvorrichtungen die Gase mehr oder weniger Dämpfe von leichtflüchtigen Bestandteilen mitführen.

Für den Vergleich haben wir diejenigen Teer-Benzine herangezogen, welche bei einer Schmelztemperatur von höchstens 450° gebildet werden, um sicher zu gehen, daß keine Überhitzung derselben stattgefunden hat.

Die erheblichen Abweichungen unserer Untersuchungen gegenüber den von F. Fischer und W. Gluud in den Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle mitgeteilten Ergebnissen bestehen im wesentlichen in folgenden Punkten:

Während nach Fischer die von $20-60^{\circ}$ resp. $60-100^{\circ}$ siedenden Leichtöle als Gemische von Paraffinen, resp. Paraffinen und Naphthenen angesehen werden, bestehen diese Öle nach unseren Untersuchungen bis zu der Grenze von 75° Sdp. vorwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, neben welchen die gesättigten Kohlenwasserstoffe stark in den Hintergrund treten. Sie enthalten zugleich eine Reihe von sauerstoff- und schwefel-haltigen Beimengungen, unter denen das Aceton in erster Linie in Betracht kommt. Die oberhalb 75° siedenden Öle enthalten nach unseren Untersuchungen beträchtliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, in zweiter Linie ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner in relativ geringen Mengen Paraffine. Cyclohexan konnten wir nicht nachweisen.

Zu diesen Unterschieden ist in erster Linie zu bemerken, daß die von Fischer untersuchten Leichtöle einer anderen Kohlensorte entstammten und zum Zwecke der Reinigung mit Aluminiumchlorid vorbehandelt worden sind. Es ist ohne weiteres klar, daß hierdurch die empfindlichen Verbindungen verändert werden. Einerseits wirkt das Aluminiumchlorid in ähnlicher Weise wie andere saure Kondensationsmittel polymerisierend auf Olefine und stärker ungesättigte Verbindungen ein, andererseits wirkt es auch kondensierend zwischen aromatischen und stark ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Bildung hochmolekularer, harzartiger Stoffe. Die ungesättigten hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid ebenso wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kette weitgehend verändert. Es ist somit einleuchtend, daß Fischer und Gluud diese ungesättigten Körper nicht bemerkt haben konnten, zumal sie mit relativ geringen Mengen arbeiteten und ihre Untersuchung nur eine orientierende Sichtung des Gebietes zum Zwecke hatte.

Leider waren wir nicht in der Lage, eine quantitative Untersuchung der in dem kleinen Ofen erhaltenen Leichtöle durchzuführen. Zu einer solchen Untersuchung sind wesentlich größere Mengen von Ausgangsmaterial (etwa 30 kg) erforderlich, deren Gewinnung in dem kleinen Versuchsofen in absehbarer Zeit nicht möglich ist. Nach 15 Versuchen stan-

den uns etwa 600 g Teer-Benzine vom Sdp. 25—150° zur Verfügung. Der Nachweis der einzelnen Reihen von Kohlenwasserstoffen ist uns zwar gelungen, insbesondere konnte die Anwesenheit von Benzol, Toluol und Xylolen sichergestellt werden, auch zeigten die unter 75° siedenden Öle einen großen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, während die Paraffine in einer Menge von höchstens 25% nachweisbar waren. Das Aceton fand sich ebenfalls in diesen Leichtölen vor, seine Menge war etwa die gleiche, wie wir sie früher beobachtet haben. Der Nachweis von Toluol, Xylool und höheren Homologen wurde durch Umwandlung derselben in Sulfonsäuren erbracht. Die Abscheidung von Benzol durch Ausfrieren gelang jedoch nicht. Offenbar genügte die Trennung durch fraktionierte Destillation bei diesen kleinen Mengen nicht, um das Benzol durch Abkühlen zur Krystallisation zu bringen. Wir haben uns überzeugt, daß eine 10-proz. Lösung von Benzol in Petroläther zwar etwas festes Benzol beim Abkühlen mit fester Kohlensäure abscheidet; indessen gelingt dieser Versuch nicht, wenn man an Stelle von Petroläther (Paraffin-Kohlenwasserstoffen) anderes Lösungsmittel verwendet, wie z. B. Toluol oder Aceton. Hier ist eine Konzentration von mindestens 25% erforderlich, um den Nachweis durch Ausfrieren zu bringen.

Das Vorhandensein von Carbolsäure in den Phenolen dieses Teeres ließ sich dagegen leicht feststellen. Ihre Menge dürfte den früheren Angaben hierüber entsprechen. Die fraktionierte Destillation der Phenole lieferte in erheblicher Menge eine von 180—187° siedende Fraktion, die auf Grund der erhaltenen Ausbeuten an Phenylbenzoat einen Gehalt von etwa 60% Carbolsäure aufwies. Die Methode zur Bestimmung des Carbolsäure-Gehaltes mit Hilfe der Erstarrungspunkte nach Raschig kann u. E. nicht ohne weiteres auf die Urteer-Phenole übertragen werden, während sie bekanntlich auf die in anderen Mengenverhältnissen vorliegenden Gemische der Phenole des Kokerei-Teers gut anwendbar ist.

Es hat sich milhin ergeben, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Urteer besteht, der in der kontinuierlich arbeitenden Trommel im großen gewonnen wird, und denjenigen Produkten, welche die diskontinuierlich arbeitende Trommel von F. Fischer und W. Gluud liefert. Hieraus folgt weiter, daß in unserer Großanlage weder die Schweltemperatur zu hoch liegt, noch die Konstruktion des Ofens einen wesentlichen Einfluß auf die Natur der Produkte ausübt. Das Benzol und seine Homologen sowohl als die Carbolsäure, sowie die anderen von uns aufgefundenen Verbindungen sind normale Bestandteile des Urteers. Wie Weißgerber⁴⁾ in neuerer Zeit gefunden hat, bestehen auch die höher siedenden Neutralöle des Urteers zum großen Teil aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, so daß man die von diesem Forscher vertretene Ansicht, zu der wir ebenfalls schon seit längerer Zeit gekommen sind, nur teilen kann, nämlich, daß der Urteer durchaus keine große Ähnlichkeit mit dem Roh-Petroleum besitzt, sondern daß er vielmehr einen großen Teil derjenigen Verbindungen enthält, welche auch im Kokerei-Teer vorkommen.

In einem Falle haben F. Fischer und W. Gluud ebenfalls Benzol in den Leichtölen eines Urteers nachweisen können⁵⁾. Dieser Urteer war aus einer besonders benzin-reichen Kohle, welche aus der Gegend von

⁴⁾ Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923].

⁵⁾ Abh. Kohle 2, 329.

Minden stammte, erhalten worden. Die Menge des Benzols betrug etwa 3% der von 60—100° siedenden Anteile. Dieser Befund wurde jedoch von Fischer als ein Ausnahmefall betrachtet⁶⁾.

Während nun F. Fischer das von uns beobachtete Auftreten von Benzol durch eine Überhitzung unserer Teere zu erklären versucht, von der jedoch, wie wir zeigen konnten, keine Rede sein kann, macht er bezüglich des von ihm selber beobachteten Befunds von dem gleichen Erklärungsversuch hierfür keinen Gebrauch. Ein Gleiches gilt auch für die Carbolsäure.

Die Frage nach der Entstehung des Benzols bei der Tieftemperatur-Verkokung der Steinkohle kann zurzeit noch nicht beantwortet werden. Unter den Produkten, die bei der Destillation der Steinkohle bei möglichst schonenden Bedingungen erhalten werden, wie sie z. B. A. Pictet⁷⁾, ferner Wheeler und Burgeß⁸⁾ ausführten, wurde das Benzol und seine Homologen nicht beobachtet, dagegen kann es, wie wir gezeigt haben, bei der Destillation der Kohle bei 400—450° bei gewöhnlichem Druck nachgewiesen werden. E. Börnstein⁹⁾ konnte ebenfalls das Benzol und seine nächsten Homologen in den Leichtölen feststellen, die beim allmählichen Erhitzen verschiedener Kohlensorten bis 450° unter gewöhnlichem Druck gebildet werden. A. Pictet beobachtete unter den im Vakuum erhaltenen Destillaten nur cyclische Kohlenwasserstoffe, welche sich vom Hexahydro-benzol resp. den isomeren Dihydroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe ableiten, er fand dagegen keine Kohlenwasserstoffe mit offener Kette. Für das Vorhandensein von cyclischen 6-gliedrigen Kohlenwasserstoffen der hydro-aromatischen Reihe neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen spricht das Verhalten der von uns untersuchten Öle. Es war daher naheliegend, anzunehmen, daß das Benzol durch teilweise Dehydrierung dieser Kohlenwasserstoffe entstanden wäre. Wir fanden auch früher¹⁰⁾, daß die bei 80°, 111° und 135—145° siedenden Leichtöle beim Durchleiten durch glühende Röhren (bei 600—700°) Destillate lieferten, die zum größten Teil aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestanden. Da indessen diese hohen Temperaturen im Schwelofen nicht in Betracht kommen, war es erwünscht, Versuche mit reinen Vergleichspräparaten von hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen bei tieferen Temperaturen anzustellen. Die von Pictet im Vakuum-Teer aufgefundenen Dihydroverbindungen standen uns leider nicht zur Verfügung. Wir haben uns daher vorläufig auf die Untersuchung des Tetrahydro-benzols beschränkt, welches durch Wasserabspaltung aus Cyclohexanol leicht hergestellt werden kann. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich jedoch bei Temperaturen von 415—420° noch recht beständig. Es trat zwar eine geringe Zersetzung ein; jedoch enthielt das Gas, welches in einer Menge von nur 2 l pro Mol gebildet wurde, wenig oder keinen Wasserstoff, wie aus seiner hohen Dichte geschlossen werden muß, die zwischen 0.68 und 0.75, bezogen auf Luft, lag. Das erhaltene Gas brannte selbst nach dem Waschen mit Schwefelsäure noch mit stark leuchtender Flamme und bestand somit hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen. Neben großen Mengen unveränderter Substanz erhielt man ein wenig hochsiedende Öle. Auch bei 450° und 500° spaltet das Tetrahydro-

⁶⁾ Abh. Kohle 2, 316. ⁷⁾ A. ch. 9, 249.

⁸⁾ Soc. 104, 131 [1914], 105, 2562 [1914].

⁹⁾ J. f. Gasbel. 49, 667 [1906]. ¹⁰⁾ B. 56, 165 [1923].

benzol noch keine nennenswerten Mengen von Wasserstoff ab. Das Cyclohexan zersetzt sich unter Bildung von Benzol erst bei 500° ¹¹⁾, bei Anwesenheit von Katalysatoren jedoch, wie Zelinsky¹²⁾ fand, schon bei $170-300^{\circ}$. Als Katalysator diente Palladiumasbest. Die Paraffin-Kohlenwasserstoffe zeigen bei $400-500^{\circ}$ keine Neigung, in Benzol überzugehen. Der Zerfall derselben in Methan und ungesättigte Kohlenwasserstoffe beginnt etwas oberhalb 600° . Erst bei hohen Temperaturen konnte Haber¹³⁾ aus *n*-Hexan und 2.2-Dimethyl-butan in geringer Menge Benzol erhalten. Die pyrogene Synthese von Benzol aus Acetylen nach Berthelot kommt für die Bildung von Benzol im Schwelofen nicht in Frage, da bisher Acetylen von keiner Seite beobachtet wurde. Die Bildung von Benzol durch Reduktion der Phenole bei 700° mittels Wasserstoffs, wie sie F. Fischer beobachtete¹⁴⁾, kommt für die Bildung des Benzols im Schwelofen ebenfalls nicht in Betracht. Es sei bemerkt, daß auch wir die Bildung von Benzol, Toluol und Xylolen aus Urteer-Phenolen neben großen Mengen tiefstehender Phenole und gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei 700° beobachtet haben. Dieser Vorgang spielt sich also bereits ohne besondere Zufuhr von Wasserstoff ab. Wir haben ferner gefunden, daß die von $200-300^{\circ}$ siedenden Neutralöle des Urteers unter den gleichen Bedingungen (bei 700°) ebenfalls Benzol, Toluol und Xylole liefern, ein Befund, der nach den Ergebnissen der Arbeit von Weißgerber¹⁵⁾ sich zwanglos durch ihre vorwiegend aromatische Natur erklärt. Die Bildung von größeren Mengen von Naphthalin findet dagegen bei 700° noch nicht statt. Sie tritt erst bei $750-800^{\circ}$ ein, wobei zu gleicher Zeit eine weitgehende Zersetzung der Urteer-Ole unter Entwicklung von großen Mengen von Gasen und Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Ruß eintritt¹⁶⁾. Das Anthracen scheint sich bereits bei etwas tieferen Temperaturen wie das Naphthalin zu bilden.

Die Frage, welche Bestandteile in einem normalen Urteer sich vorfinden, wird sich erst bei weiterer fortschreitender Untersuchung desselben beantworten lassen. Gleichzeitig wird man hierbei auch zu einer Definition des Begriffes »Urteer« gelangen. Es erscheint nicht zweckmäßig, zur Kennzeichnung eines Teeres als »Urteer« nur äußerliche Merkmale, wie physikalische Konstanten, Dichten, Löslichkeitsverhältnisse und dergl., heranzuziehen. Auch die Abwesenheit von Naphthalin, die bisher als das wesentliche Kennzeichen des Urteers angesehen wird, ist nach neueren Untersuchungen kein unbedingt sicheres Kriterium¹⁷⁾.

Der Einwand von F. Fischer, daß unsere Produkte nachträglich durch Überhitzung verändert worden seien, ist somit hinfällig geworden; wir sind vielmehr der Meinung, daß unsere Teere als nichtüberhitzte Urteere anzusprechen sind.

Gelsenkirchen i. W., Organ. Laborat. d. Gelsenkirchener Bergw.-A.-G., Abtlg. Schalke, Hochöfen, Abtlg. Verfahren.

¹¹⁾ Jones, Soc. 107, 1582 [1915].

¹²⁾ B. 44, 3121 [1911]; B. 45, 3677 [1912]; B. 56, 787 [1923].

¹³⁾ J. f. Gasbel. 1896, 377, 395, 435, 452, 799, 813, 830.

¹⁴⁾ Abh. Kohle 4, 379. ¹⁵⁾ Brennstoff-Chemie 4, 81 ff. [1913].

¹⁶⁾ vergl. hierzu auch Jones, J. Soc. Chem. Ind. 1917, 7.

¹⁷⁾ Schrader und Zerbe, Brennstoff-Chemie 3, 372 [1922].