

niedriger Temperatur. Nach mehreren Stunden Aufbewahrung in der Kältemischung haben sich gelblichgraue Krystalle abgeschieden. Sie werden abgesaugt, mit wenig Alkohol, darauf mit Äther gewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Das Perchlorat schmilzt, so bereitet, bei 242° (unt. Zers.). Die Ausbeute beträgt etwa 3.5 g.

Mit Phenyl-hydrazin setzt sich das Trimethyl-pyryliumsalz zu einer Kollidinium-Verbindung um, die mit Alkali eine rote Anhydrobase — ein Analogon der blauen Base von Schneider und Seebach⁵⁾ — liefert. Über diese merkwürdigen farbigen Basen soll demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

278. Hans Broche: Über den aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg gewonnenen Urteer, insbesondere über seinen Gehalt an Benzol, Carbonsäure und Aceton.

[Aus d. Analyt. Abteil. d. Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 26. Mai 1923.)

Zur Klärung der Widersprüche, die zwischen den Ergebnissen der von F. Schütz¹⁾ in diesen »Berichten« veröffentlichten Arbeiten und den früheren Beobachtungen von F. Fischer und seinen Mitarbeitern²⁾ aufgetreten waren, war es von Wichtigkeit festzustellen, ob die aufgetretenen Unterschiede etwa einer Verschiedenheit der zur Verschwelung herangezogenen Kohle ihr Entstehen verdankten. Denn während F. Fischer und W. Glud beobachtet hatten, daß in den neutralen Urteer-Leichtölen Benzol und seine Homologen fehlen oder nur untergeordnet auftreten, machen die Arbeiten von Schütz den Eindruck, als ob diese Fraktionen überwiegend und im wesentlichen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Damit wäre ein wesentlicher Unterschied des Urteeres gegenüber dem Hochtemperatur-Teer hinfällig geworden und der Urteer letzten Endes ein dem Hochtemperatur-Teer ähnliches Produkt. Auch der Carbonsäure-Gehalt des von Schütz untersuchten Teeres war entgegen bisherigen Beobachtungen auffallend groß und ein derartig hoher Aceton-Gehalt, wie er von Schütz angegeben wird, bisher noch nicht beobachtet. Ich habe nun in der Laboratoriums-Drehtrommel die auch in Gelsenkirchen verarbeitete Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg, die mir in lebenswürdiger Weise von der Bergwerks-Akt.-Ges. Gelsenkirchen zur Verfügung gestellt worden war, verschwelt und berichte im Folgenden über die Versuchsergebnisse:

Es kam im wesentlichen darauf an, die Anwesenheit von Benzol, Carbonsäure und Aceton zu ermitteln und zu sehen, in welchem Verhältnis diese Körper zum Gesamtteer standen. Genügt doch lediglich die Isolierung und Identifizierung eines Körpers nicht, um dadurch ein Bild über den Gesamtcharakter eines Teeres oder Destillates zu gewinnen, solange nicht bekannt ist, in welchem Verhältnis zum Gesamtteer dieser Körper steht.

Zur Untersuchung wurde die aus 47 kg bzw. 42 kg Kohle gewinnbare Menge Urteer verwandt. Bei Untersuchung verhältnismäßig kleiner Mengen Teer werden selbstverständlich Körper, die nur in Spuren im Urteer auftreten, sich dem Nachweis entziehen können; auch werden mögliche Fehler-

⁵⁾ B. 54, 2288 [1921]

²⁾ B. 56, 162, 869, 1091 [1923]

³⁾ Abh. Kohle Bd. 4—8 [1915—1918]

quellen sich im Resultat stärker geltend machen. Dennoch aber ist es durchaus möglich, sich auch bei Anwendung kleiner Mengen ein Bild über den Charakter eines Urteeres zu verschaffen. Hierfür habe ich zwei Beweise: 1. waren die Ergebnisse, die ich bei einer zweiten Untersuchung eines aus 42 kg Steinkohle gewonnenen Urteers erhielt, dieselben wie die der ersten Untersuchung mit 47 kg, und 2. waren die zum Nachweis der fraglichen Körper angewandten Bestimmungsmethoden derart, daß ich in Gegenproben die fraglichen Körper, die ich zwecks Prüfung den zu untersuchenden Destillaten zufügte, nachweisen konnte.

Die Verschwelung der 47 kg bzw. 42 kg Hardenberg-Kohle erfolgte in der früher angegebenen Weise³⁾. Nachdem aus dem bei der Verschwelung entwickelten Gase durch Abkühlen auf 130° der Dickteer, durch Kondensation bei 15° das Leichtöl niedergeschlagen war, wurde das Gas durch Wasser, um eventuell noch nicht kondensiertes Aceton auszuwaschen, und darauf durch aktive Kohle geleitet, durch welche die absorbierbaren Bestandteile aus dem Gase herausgenommen wurden. Hinter die aktive Kohle war eine Gasuhr und ein Gasbehälter von 500 l Fassungsvermögen geschaltet. Um zu sehen, ob in dem Urgas etwa noch unkondensierte Anteile vorhanden waren, wurde ein Teil des Gases aus dem Gasometer nochmals durch frische aktive Kohle geleitet; dabei ergab sich, daß das Gas frei von absorbierbaren Anteilen war. Die bei den beiden Verschwelungen gewonnenen Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Ausbeute an	Angewandt 42 kg Kohle	Umgerechnet auf 1 t Kohle	Angewandt 47 kg Kohle	Umgerechnet auf 1 t Kohle
Gas-Benzinen	108 g	2.54 kg	129 g	2.7 kg
Leichtöl	982 »		1143 »	
Dickteer	3220 »		3664 »	
Urteer	4310 g	102 kg	4936 g	105 kg
Halbkoks	31530 »	740 »	34510 »	734 »
Gas	1860 l	44 cbm	2110 l	45 cbm
Summe der Benzine aus Gas und Teer, bis 200° siedend	355 g = 8.2% bez. auf Teer		400 g = 8.1% bez. auf Teer	

Beim Verschwelun wurde in Übereinstimmung mit den Angaben von F. Schütz beobachtet, daß die Hauptmengen an Teer und Gas zwischen 400° und 450° von der Kohle abgegeben werden. Entgegen der Feststellung von Schütz aber gab die von mir untersuchte Kohlenprobe in beiden Fällen bereits von 290° bis 350° ein leichtflüssiges, auf dem Wasser schwimmendes Öl in 0.1% Ausbeute (bezogen auf die Kohle) ab. Die bei der Verschwelung erhaltene Gasmenge von durchschnittlich 45.5 cbm je t stimmt mit der jetzt von Schütz angegebenen Menge von 50 cbm je t überein, während seine frühere Angabe (110 cbm je t) nach seiner eigenen Mitteilung⁴⁾ irrig war.

Es war nunmehr wesentlich, die Neutralöle dieses Urteeres auf ihren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu prüfen, wobei ich nach wissenschaftlichem Sprachgebrauch hierunter nur die nicht hydrierten Abkömmlinge des Benzols verstehe. Ohne behaupten zu wollen, daß spez. Gewichte Aufschluß über die Zusammensetzung einer Fraktion geben, kann man doch soviel aus den Dichten eines Destillates entnehmen,

³⁾ Abhdl. Kohle 1, 122 [1915—1916].⁴⁾ B. 56, 1092 [1923].

ob es überwiegend aus aromatischen oder aus nicht aromatischen Stoffen besteht, da sein spez. Gewicht im ersten Falle höher sein muß als das einer nicht aromatischen, z. B. hydro-aromatischen Fraktion. Aus folgender Tabelle 2 ist einmal ersichtlich, daß die spez. Gewichte der von mir gewonnenen Leichtöl-Fractionen⁵⁾ des Hardenberg-Urteeres nicht so hoch sind, als ob sie überwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestünden, und ferner ist zu ersehen, daß sie mit den früheren Angaben von F. Fischer und W. Glud übereinstimmen. Leider gibt F. Schütz nicht an, welche Dichten die Fractionen seines Leichtöles haben; man könnte sonst daraus ungefähr einen Überblick über die Art seiner Fractionen erlangen.

Tabelle 2: Dichten der Leichtfractionen bei 20°.

Fraktion	Steinkohle Hardenberg	Gasflammkohle Lohberg ⁶⁾	Fettkohle Preußische Clus ⁶⁾	Fettkohle Flöz Albert ⁶⁾
70—90°	0.7127			
60—100°	0.7248	0.7200	0.7253	0.7180

Prüfung auf Benzol: Zu diesem Zweck wurden die bei Verschwelen von 47 kg Kohle anfallenden Gas-Benzine und Teer-Benzine miteinander vereinigt und an der Vigrueuxschen Kolonne die Fraktion 70—90° herausfractioniert. In dieser Fraktion ($d_{20} = 0.7127$) mußte sich das Benzol anreichert haben, das ich folgendermaßen isolierte und bestimmte: Nach neueren Feststellungen⁷⁾ kann man Anilin zur Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe und mineralölartiger Produkte benutzen, solange die aromatischen Anteile eines derartigen Gemenges einen gewissen Betrag nicht übersteigen. Es lösen sich dann im Anilin nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe, während mineralölartige Produkte von ihm nicht aufgenommen werden. Schüttelt man die 25 g große Fraktion 70—90° mit dem halben Volumen Anilin durch, so gehen 10% derselben in das Anilin in Lösung, die man durch Auflösen des Anilins in Salzsäure wiedergewinnen kann. Ich stellte nun fest, daß aus Mischungen von Petroläther (Sdp. 65—90°) und Benzol bei —90° das Benzol sich wieder abscheidet, solange die Lösung 2% Benzol oder mehr enthält: die Lösung bleibt bei —90° aber klar, wenn nur 1% Benzol in ihr enthalten ist.

Der anilin-unlösliche Teil meiner Fraktion 70—90° schied, wie zu erwarten, bei —90° keine Krystalle aus. Setzte ich einer Probe derselben 2% Benzol zu, so traten nach kurzem bei —90° Benzol-Krystalle wieder auf. Da bei Zusatz von 1% Benzol keine Krystallabscheidung erfolgte, enthält dieser Teil der fraglichen Fraktion nicht mehr als 1% Benzol.

Der in Anilin lösliche Teil meiner Leichtöl-Fraktion 70—90° erstarrte bei —90° nach kurzem zu 31% zu weißen Krystallen, die isoliert und als Benzol identifiziert wurden. Da in dem nicht erstarrten Teil des Anilin-Extraktes nach Obigem nicht mehr als 2% Benzol gelöst sein können, enthält der anilin-lösliche Teil nicht mehr als 33% Benzol, die ganze Fraktion 70—90° nicht mehr als 4% Benzol. Danach enthält das Gesamtbenzin nicht mehr als 0.5%, bzw. der Teer nicht mehr als 0.05% Benzol.

Zum gleichen Ergebnis kam ich, als ich bei einer zweiten Versuchsreihe ohne Anwendung von Anilin bei —90° arbeitete. Ich untersuchte die bei Verschwelung von 42.4 kg Kohle gewonnene Neutralöl-Fraktion 60—100° (72 g). Da diese Fraktion ($d_{20} = 0.7248$) bei —90° kein Benzol ausschied, nach Zusatz von 2% Benzol aber dieses

⁵⁾ Die Fractionen wurden von mir lediglich mit Alkali gewaschen, dann mit Wasser gereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet.

⁶⁾ Abhdl. Kohle 2, 320, 321, 326 [1918].

⁷⁾ H. Haux, Th. Midgley, Jr. und I. R. Witrow, Brennstoff-Chemie 4, 136 [1923]; Holde, Brennstoff-Chemie 4, 177 [1923].

wieder abgab, ist gezeigt, daß in der Fraktion 60–100° nicht mehr als 2 0/0, im Gesamtbenzin nicht mehr als 0.4 0/0 und im Teer nicht mehr als 0.04 0/0 Benzol enthalten sind. Der mögliche Einwand, daß das zu den vergleichenden Mischungen verwandte Mittel (Petroläther vom Sdp. 65–90°) ein anderes Lösungsvermögen besäße als die Urteer-Fraktion und deshalb die Vergleiche untauglich wären, ist durch die Tatsache widerlegt, daß zu der Urteer-Fraktion zugesetztes Benzol beim Abkühlen auf –90° wieder zum Vorschein kommt.

Hieraus ergibt sich, daß das Benzol und seine Homologen in dem Hardenberg-Urteer zwar vorkommen, aber in Mengen, die für den Charakter der Benzine unwesentlich sind. Demgegenüber sei auf Angaben von Krämer und Spilker⁸⁾ hingewiesen, nach denen das Leichtöl des Hochtemperatur-Teeres aus mehr als 64 0/0 Benzol und Homologen oder zu etwa 45 0/0 aus Benzol besteht. Wenn man damit vergleicht, daß mein Leichtöl höchstens 0.5 0/0 Benzol enthält, so dürfte man an dem prinzipiellen Unterschied beider Leichtöle nicht mehr zweifeln.

Prüfung auf Carbolsäure: Die alkali-löslichen Fraktionen 180–190° und 190–195°, die ich wie üblich aus dem Urteer gewann, prüfte ich auf ihren Gehalt an Carbolsäure. Die 27 g große Fraktion 180–190° enthielt 30 0/0 (= 8.1 g) Carbolsäure, die ich wie Schütz als Phenylbenzoat vom Schmp. 68° isolierte und identifizierte. Um in der Fraktion 190–195° eine Trennung der Carbolsäure von *m*-Kresol, dessen Benzoessäure-ester ebenso wie der der Carbolsäure in Alkohol schwer löslich ist, zu erleichtern, fügte ich der Fraktion 190–195° 30 0/0 *o*-Kresol hinzu, dessen Siedepunkt zwischen dem der Carbolsäure und des *m*-Kresols liegt und dessen flüssiges Benzoat sich in Alkohol löst; durch das Dazwischenschieben dieses Körpers mußte sich Carbolsäure im Vorlauf anreichern. In der Fraktion 190–195° konnte ich keine Carbolsäure ermitteln. Der Carbolsäure-Gehalt des von mir gewonnenen Urteeres beträgt demnach 0.16 0/0.

F. Schütz findet in seiner engeren Fraktion (180–187°) naturgemäß mehr Carbolsäure (60 0/0), gibt aber nicht an, wieviel das auf den Gesamtteer ausmacht. Das ist aber gerade für die vorliegende Frage von Bedeutung. F. Schütz sagt nur, daß die Menge dieselbe wie die früher ermittelte sein dürfte; er scheint sie also nur geschätzt zu haben.

Prüfung auf Aceton: Der hohe Aceton-Gehalt, den F. Schütz angibt, war auffallend. Danach hätte ich beim Verschwelen von 47 kg (bzw. 42 kg) Kohle 47 g (bzw. 42 g) Aceton finden müssen. Zur Isolierung und zum Nachweis des Acetons bediente ich mich des Semicarbazid-Chlorhydrates. Ich stellte zunächst fest, daß wäßrige Lösungen mit einem Gehalt an Aceton bis hinab zu 3 0/0 nach Zusatz einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat und Semicarbazid-Hydrochlorid das gebildete Semicarbazon rasch ausfallen lassen, während aus einer 2 0/0 Aceton enthaltenden Lösung sich etwa erst nach 12 Stdn. das Semicarbazon in einigen großen Krystallen abscheidet. In einer wäßrigen, 1 0/0 Aceton enthaltenden Mischung bleibt das Semicarbazon in Lösung. Ich habe sämtliche, bei der Verschwelung der Kohle und Aufarbeitung des Teeres angefallenen Wässer und ebenso das Wasser, mit dem die Fraktionen 40–70° mehrfach ausgewaschen war, nach Salzzusatz am Vigreux rektifiziert, aber nie einen leicht siedenden Vorlauf bemerkt. Die zuerst übergehenden Anteile habe ich mit essigsaurem Semicarbazid auf Aceton geprüft. Ich konnte in keinem Falle Aceton nachweisen. Setzte ich den verschiedenen Destillaten soviel Aceton zu, daß eine jeweils 2 0/0 Aceton enthaltende Lösung entstand, so konnte ich nach 10–12-stdg. Stehen dasselbe als Semicarbazon wiederfinden. Danach ergibt sich, daß sich nicht mehr als je 2 0/0 Aceton in den von mir untersuchten Destillaten befinden konnten; das sind 50 g je t Kohle.

F. Schütz berechnet die von ihm gefundene Aceton-Menge in seiner ersten Arbeit zu 1 kg je t Kohle; eine genaue zahlenmäßige Angabe gibt

⁸⁾ Muspratt, »Handbuch der technischen Chemie«, IV. Aufl., Bd. 8, 16 [1905].

er in seiner letzten Arbeit nicht mehr an und sagt nur, daß die Aceton-Menge etwa die gleiche sei wie früher. Selbst wenn geringe Mengen Aceton beim Aufarbeiten verloren gehen und sich dem Nachweis entziehen können, ist es unmöglich, daß 47 g Aceton, wie ich sie aus 47 g Kohle nach der Angabe von Schütz hätte finden müssen, völlig unbemerkt geblieben sein sollen.

Ich konnte nachweisen, daß der Hardenberg-Urteer nicht mehr als 0.04% Benzol (bezogen auf Teer) und 0.16% Carbonsäure (bezogen auf Teer) enthält und Aceton nicht mehr als 50 g je t Kohle. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man bei der Tieftemperatur-Verkokung auch von Hardenberg-Kohle einen Urteer erhalten kann, der den mit andern Kohlen früher gewonnenen Urteeren entspricht und nichts prinzipiell Verschiedenes von ihnen hat.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1923.

279. Franz Fischer: Über die Beziehungen zwischen Urteer, Kokerei-Teer und Erdöl, zugleich Bemerkungen zu den Mitteilungen von F. Schütz¹⁾ und von H. Broche²⁾.

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

(Eingegangen am 26. Mai 1923.)

Wenn man bestrebt ist, die Kernfrage der Meinungsdivergenz zwischen Schütz und mir über Nebensächlichem nicht aus dem Auge zu verlieren, so hält man sich am besten an die Äußerung von Schütz in seiner letzten Entgegnung, 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«.

Ich bin nach wie vor darüber anderer Meinung, zumal die Ähnlichkeit zwischen Urteer und Roh-Petroleum, wie ich mehrfach ausgeführt habe, nur für die Kohlenwasserstoffe des Urteeres behauptet worden ist:

1. Das Kohlenwasserstoff-Gemenge des Urteeres ist optisch aktiv, wie ich mit Glauco nachgewiesen habe³⁾. Optische Aktivität ist aber bisher beim Erdöl als Charakteristikum, nicht aber beim Kokerei-Teer nachgewiesen.

2. Der Wasserstoff-Reichtum der Urteer-Leichtöle, also des Urteer-Benzins, verrät sich unschwer aus der Dichte. Diese stimmt mit der des russischen Benzins⁴⁾, wie ich in der ersten Entgegnung angegeben habe, überein, und zwar aus verschiedensten Kohlen, laut Broche⁵⁾ auch für das Benzin aus der von Schütz verwendeten Kohle, und zwar ohne jede Behandlung des Benzins mit AlCl_3 . Warum gibt Schütz die Dichte seiner Benzin-Fraktion 60—100° nicht an? Ist sie anders als bei uns?

3. Der Gehalt der hochsiedenden Urteer-Anteile an festen Paraffinen (an Stelle von Anthracen), deren Einzelindividuen Glauco⁶⁾ ermittelt hat, findet sich bei Erdölarten wieder, nicht aber bei normalem Kokerei-Teer.

¹⁾ B. 56, 1091 [1921]. ²⁾ siehe voranstehende Mitteilung.

³⁾ B. 50, 111 [1917]. ⁴⁾ B. 56, 601 [1923].

⁵⁾ siehe voranstehende Mitteilung. ⁶⁾ Abh. Kohle 2, 298 [1917].