

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% Carboläure (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 Meinungsdifferenz 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 Gluud 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 Gluud⁶⁾ 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].

4. Der Benzol-Gehalt im Urteer-Benzin ist ganz geringfügig, wie auch aus der vorhergehenden Arbeit von Broche hervorgeht. Broche zeigt, daß es nur wenige Prozente der Fraktion 60—100° sind. Leider gibt Schütz in seiner Entgegnung überhaupt keine Prozentzahlen an, bezogen auf das Gesamtbenzin oder den Teer. Dagegen erhellt aus zwei neuen Arbeiten von Frank und Arnold⁷⁾ und von Arnold allein⁸⁾, daß auch im technischen Urteer-Benzin im Gegensatz zu den Schütz'schen Angaben nur minimal Benzol vorkommt.

5. Benzol-Gehalt in einem Benzin ist auch beim Erdöl nichts Ungewöhnliches, sondern recht häufig. In Englers »Erdöl« ist mehrere Seiten lang angegeben, was alles an aromatischen Verbindungen im Erdöl vorkommt. So hat das russische Erdöl von Grossny nach Markownikoff⁹⁾ in seiner bis 105° siedenden Leichtöl-Fraktion fast 4% Benzol. Niemand wird es einfallen, deshalb dieses russische Benzin als dem Rohbenzol nahestehend zu bezeichnen. Im Gegenteil, erst recht darf deshalb das Urteer-Benzin gewissen natürlichen Erdöl-Benzinen als nahestehend bezeichnet werden. Daß es aber sehr verschiedene Erdölarten gibt, nämlich nicht nur paraffinische, sondern hydro-aromatische (naphthenische) und solche mit großen Mengen ungesättigter oder mit rein aromatischen Verbindungen¹⁰⁾, dafür sei ebenfalls auf Englers »Erdöl« verwiesen.

6. Mit dem hohen Carbolsäure-Gehalt seines sogenannten Urteeres steht Schütz nach wie vor allein da. Nicht nur hat Broche für die von Schütz verwendete Kohle Hardenberg nahezu dieselben Zahlen gefunden, wie Gluud und ich früher für andere Kohlen, auch Arnold bestätigt neuerdings für den Thyssenschen Großbetrieb unsere Angaben¹¹⁾.

7. Aceton im Urteer ist früher Gluud und mir nicht aufgefallen, wir haben damals allerdings nicht danach gesucht. Broche¹²⁾, der neuerdings eifrig danach gefahndet hat, findet in den Produkten aus der Schütz'schen Kohle keines. Ebenso finden im Thyssenschen Großbetrieb Frank und Arnold in ihren neuen Arbeiten kein Aceton¹³⁾. Leider hat in seiner Entgegnung¹⁴⁾ Schütz es unterlassen, bestimmte Zahlenangaben über die Aceton-Menge zu geben, welche er neuerdings in meinem Drehofen erhalten hat.

8. Schütz meint, daß er mit der Urteer-Menge, die er erhalten hat (ca. 15—20 kg), quantitative Angaben über die in Frage stehenden Produkte Benzol, Carbolsäure und Aceton nicht machen kann. Broche und ich sind darüber anderer Meinung. Zum mindestens kann man durch Zusatz dieser Stoffe zu den betreffenden Fraktionen ermitteln, wieviel man allenfalls sicher finden können, so wie es Broche auch gemacht hat.

9. In der Verschiedenheit der Kohlen habe ich auf Grund meiner Erfahrungen die Erklärung für die abnormen Angaben von Schütz nicht sehen können. Dies hat sich durch die Brochesche Arbeit als richtig er-

⁷⁾ Z. Ang. 36, 217 [1923]. ⁸⁾ Z. Ang. 36, 266 [1923]. ⁹⁾ Engler, Erdöl 1, 360.

¹⁰⁾ Die Anwesenheit großer Mengen aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe kann gegen die Erdöl-Ähnlichkeit nicht gut geltend gemacht werden. Rohöl von Wietze wird zu 65% von konz. H_2SO_4 gelöst (Engler, Erdöl 1, 274). Über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Erdöl, über ihren Übergang in Naphthene (insbesondere Schnäferöl) siehe Höfer, Das Erdöl, IV. Aufl., S. 312—313.

¹¹⁾ Z. Ang. 36, 266 [1923]. ¹²⁾ siehe voranstehende Mitteilung.

¹³⁾ I. c. ¹⁴⁾ I. c.

wiesen. Da ich mich nicht für berechtigt fühlte, die Richtigkeit der Schützschen Befunde anzuzweifeln, habe ich in meiner ersten Erklärung die Überhitzung — an die ich heute noch glaube — als Erklärung herangezogen. Will Schütz die Überhitzung als Erklärung nicht gelten lassen¹⁵⁾, so ist es schließlich seine Aufgabe, verständlich zu machen, wie seine abnormen Befunde, mit denen er heute allein steht, zustande gekommen sind. Auf keinen Fall aber sind sie für normalen Urteer charakteristisch und deshalb auch nicht geeignet, zu zeigen, daß der Urteer dem normalen Kokerteer ähnlicher als manchen Erdölarten ist.

10. Was die von Schütz angefochtene Urteer-Definition angeht, die Gluud und ich vor mehreren Jahren gegeben haben, so ist Folgendes dazu zu sagen: Die Naphthalin-Probe gilt so, wie wir sie beschrieben haben. Nur für unsere Ausführungsweise der Probe galt das ursprünglich von uns Gesagte. Findet man mit anderer, verfeinerter Arbeitsweise doch minimale Mengen von Naphthalin, wie in unserem Institut selbst zuerst gezeigt wurde¹⁶⁾, so sprechen solche Mengen nicht gegen die erdöl-ähnliche Beschaffenheit der Urteer-Kohlenwasserstoffe. Denn auch in vielen Erdölarten kommt Naphthalin vor. So ersicht man aus Englers »Erdöl«¹⁷⁾, daß in der Fraktion 180—210° von Borneo-Erdöl 7% Naphthalin enthalten sind. Auch in den verschiedensten andern Erdölsorten ist Naphthalin mit Sicherheit nachgewiesen worden. Im übrigen gilt beim Urteer für die Bedeutung der Naphthalin-Probe das, was ich in meiner ersten Entgegnung ausgeführt habe.

11. Gerade das Vorhandensein rein aromatischer, also nicht hydriert Verbindungen in natürlichen Erdölen verbietet, die Erdöl-Ähnlichkeit der Urteer-Kohlenwasserstoffe auf Grund des qualitativen Nachweises oder eines geringen Befundes an aromatischen Verbindungen zu bezweifeln. Nur die quantitative Ermittlung ihrer Mengen hätte Wert. Schneller aber wird man sich immer durch die Kontrolle der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Dichte der Kohlenwasserstoff-Fraktionen, orientieren, ob man es vorwiegend mit wasserstoff-reichen, also erdöl-ähnlichen Kohlenwasserstoff-Gemengen, oder mit wasserstoff-armen; also kokerteer-ähnlichen Produkten zu tun hat. Auf verschiedene Einzelheiten der Schützschen Entgegnung, über die ich noch anderer Ansicht bin als er, die aber für die eigentliche Streitfrage minder wesentlich sind, einzugehen, behalte ich mir für eine Aussprache an anderem Orte vor.

12. Wenn Schütz im übrigen der Meinung Ausdruck gibt, daß die von Gluud und mir vor sechs Jahren veröffentlichten Untersuchungen nur eine orientierende Sichtung des Gebietes zum Zwecke hatten, so hat er insofern Recht, als wir der Meinung waren, daß eine ins Einzelne gehende Untersuchung der Urteere erst günstige Voraussetzungen finden könnte, wenn die ersten Großbetriebe ausreichende und einwandfreie Material-

¹⁵⁾ Wenn Schütz zeigt, daß neuerdings keine Überhitzung beim großen Drehofen vorliegt, so kann es doch früher der Fall gewesen sein, als sein Teer erzeugt wurde. Vielleicht war die Temperaturmessung von Thau fehlerhaft, die Gasmessung war, wie er jetzt zugibt, es um nicht weniger als 50%, und auch die Gasanalysen, die Abwesenheit von Wasserstoff im Gase behaupteten, waren unrichtig.

¹⁶⁾ Brennstoff-Chemie 3, 372 (1922); diese geringen Mengen findet man mit der Fischer-Gluudschen Naphthalin-Probe nicht.

¹⁷⁾ Bd. 1, S. 371.

mengen liefern würden. Eine unserer Kriegsaufgaben bestand darin, neue Quellen für sehr tieffrierende, leichtsiedende Betriebstoffe ausfindig zu machen, und diese haben wir im Steinkohlen-Benzin auch gefunden. Für die rein wissenschaftliche Durchforschung haben wir uns daneben immerhin soviel Zeit genommen, als ich während des Krieges aufzuwenden verantworten konnte. Daß die damals aufgestellten Richtlinien trotzdem richtig sind, dies zu zeigen, ist der Zweck vorstehender Zeilen.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1923.

**280. K. A. Taipale und S. A. Smirnoff:
Zur katalytischen Reduktion der Semicarbazone.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Petrograd.]

(Eingegangen am 22. Mai 1923.)

Durch eine vor kurzem im Zentralblatt referierte Arbeit von J. R. Bailey und Mitarbeitern¹⁾ über die katalytische Reduktion des Aceton-, Menthon- und Campher-semicarbazons sehen wir uns veranlaßt, über ähnliche Versuche in der aliphatischen Reihe, die vor Jahren begonnen wurden, deren Abschluß aber infolge von Mangel an Ausgangsmaterial und anderen äußeren Gründen sich stark verzögert hat, kurz zu berichten.

Ausgehend von folgenden Gesichtspunkten, haben wir die katalytische Reduktion der aliphatischen Semicarbazone unternommen. Es fehlen zurzeit Methoden zur Darstellung der einfach β -alkylierten Semicarbazide, von welchen, unseres Wissens, kein Vertreter mit Sicherheit bekannt ist. Die von E. Fischer²⁾ entdeckte Vereinigung der primären Alkyl-hydrazine mit Isocyansäure führt, wie die späteren Untersuchungen³⁾ zeigten, zu den α -substituierten Abkömmlingen des Semicarbazids. Andererseits stellte es sich heraus, daß die Reduktion der Semicarbazone mit Natrium-amalgam nur dann ausführbar ist, wenn der CN-Doppelbindung ein Benzolkern oder eine Carboxylgruppe benachbart sind⁴⁾.

Vor kurzem hatten nun aber der eine von uns⁵⁾, sowie J. R. Bailey⁶⁾, gezeigt, daß die CN-Doppelbindungen in den aliphatischen Azinen der katalytischen Hydrierung zugänglich sind, und es erschien daher von Interesse, diese Reduktionsmethode auch auf Semicarbazone der fetten Aldehyde und Ketone, die mit Natrium-amalgam nicht zu reduzieren waren, anzuwenden. Um so mehr, da sich mit der Gewinnung der β -alkylierten Semicarbazide die Möglichkeit eröffnete, dieselben mit ihren Isomeren, die aus primären Hydrazinen erhalten werden, direkt zu vergleichen.

¹⁾ De Witt Neighbors, A. L. Foster, S. M. Clark, J. E. Miller und J. R. Bailey, C. 1923, I 330; die Originalarbeit (Am. Soc. 44, 1557 [1922]) ist uns nicht zugänglich.

²⁾ A. 199, 294 [1879].

³⁾ G. Joung und H. W. Oates, Soc. 79, I 655 [1901]; M. Busch, L. Opfermann und H. Walther, B. 37, 2318 [1904]; M. Busch, B. 42, 4596 [1909]; A. Michaelis und E. Hadanck, B. 41, 3285 [1908].

⁴⁾ S. Keßler und H. Rupe, B. 45, 26 [1912]; H. Rupe und E. Oestreicher, B. 45, 30 [1912]; A. Darapsky und M. Prabhakar, B. 45, 2620 [1912].

⁵⁾ K. Taipale, B. 56, 954, 1247 [1923] u. die im Druck befindl. Abhandl. in den Sitzungsber. des III. Mendeleeff-Kongreß.

⁶⁾ Am. Soc. 44, 2556 [1922].