

Ausbeute an Crack-Säuren geringer, die an Benzin entsprechend größer ist, während die neutralen sauerstoff-haltigen Verbindungen, die wohl in erster Linie der Reduktion unterliegen, fast völlig fehlen. Entsprechend der gegenwärtigen Anschauung über die Struktur der Naphthensäuren⁶⁾ erscheint es als zweifelsfrei, daß sie einerseits eine Carboxylgruppe, anderseits einen cyclischen, 5-gliedrigen, eine oder mehrere Seitenketten tragenden Kohlenwasserstoffrest enthalten. Was die Stellung der Carboxylgruppe betrifft, so befindet sie sich nach der vor kurzem ausgesprochenen Ansicht von Tjutjunnikow⁷⁾ nicht im Kern, sondern in der Seitenkette. Von diesem Standpunkt aus erscheint der Mechanismus der Fettsäure-Bildung ganz klar, es braucht nicht einmal die Spaltung des Ringes, deren Möglichkeit unter den gegebenen Bedingungen für einen 5-Ring zweifelhaft sein könnte, vorausgesetzt zu werden. Das Cracken der Naphthensäuren mit Wasser unter Druck verläuft also nach drei Richtungen: 1. unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Bildung von Naphthen-Kohlenwasserstoffen, die hierbei zum Teil unter Bildung niedriger siedender Carbüre zerfallen; 2. unter Abspaltung der Kohlenwasserstoff-Seitenketten, jedoch unter Erhaltung der carboxyl-haltigen Kette, was zur Bildung von Naphthensäuren geringeren Molekulargewichts führt; 3. unter Abspaltung der carboxyl-haltigen Seitenketten, was zur Bildung von Fettsäuren führt. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe wird wohl durch die unter dem Einfluß der hohen Temperatur stattfindende Abspaltung der Seitenketten zu erklären sein, die dem von A. Pictet⁸⁾ bei der Destillation der Naphthene mit AlCl_3 beobachteten Prozeß völlig analog verläuft. In praktischer Beziehung verdient einiges Interesse, daß beim Cracken von Naphthensäuren in natron-alkalischer Lösung ein zweischichtiges Produkt erhalten wird: die obere Schicht enthält vorwiegend Benzine und Petroleum („Kerosine“) von guter Qualität, die untere eine Lösung von Soda unter Beimengung von fettsauren Salzen. Die Möglichkeit ist also nicht ausgeschlossen, auf dem angedeuteten Wege zugleich die organische Substanz und das Alkali zu regenerieren.

Leningrad, 26. Mai 1929.

40. W. Ipatiew, A. Petrow und I. Iwanow: Cracken der Urteers aus einer Kohle des Donez-Reviere unter Wasserstoff-Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Der Umstand, daß im Westen, besonders in Deutschland, schon seit einer Reihe von Jahren große industrielle Halbverkoks-Anlagen existieren, hat es bereits ermöglicht, die Zusammensetzung des Urteers aus Schlesischer, Ruhr-, Saar-Kohle u. a. ziemlich genau aufzuklären. Von den hierher gehörigen Arbeiten seien genannt: 1. die von F. Fischer und seinen Mitarbeitern Schneider, Tropsch, Glud¹⁾, 2. von Schütz, Buschmann

⁶⁾ M. Naphtali, Chemie, Technologie u. Analyse d. Naphthensäuren, Stuttgart 1927.

⁷⁾ Neftjanoje Chosajstwo, Moskau 1926, 797.

⁸⁾ A. Pictet und Lerczynska, Bull. Soc. chim. France [4] 19, 326 [1916].

¹⁾ Gesammelte Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle, 2, 222; 3, 46 u. a.

und Wissebach²⁾, 3. von Weißgerber und Moehrl³⁾, 4. von Marcusson und Picard⁴⁾.

Der Urteer aus den Kohlen des Donez-Reviers wurde bisher nur in den Versuchs-Anlagen der Laboratorien im Charkower Institut für Angewandte Chemie und im Untersuchungs-Laboratorium des „Donugol“ dargestellt. Die Zusammensetzung des Urteers aus den Kohlen des Lissitschansker Bezirks wurde vor kurzem von M. Gofmann⁵⁾ erforscht. Nach seinen Angaben bestand dieser Urteer aus 11.9% Wasser, 9.3% freier Kohle, 0.2% Säuren, 53.6% Phenolen, 3.7% Basen, 21% Kohlenwasserstoffen. Die Fraktionierung der Phenole zeigte, daß nur 8.5% derselben bis 245° destillierten, während 62.7% höhere, bei 245–325° siedende Phenole darstellen, und 23% nach der Destillation als saure Harze zurückblieben. Unter den Kohlenwasserstoffen überwiegen ungesättigte aliphatische und hydro-aromatische Verbindungen, doch sind auch aromatische in nicht geringer Menge vertreten. So machten die aus den Pikraten abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe 25% aus.

Je nach der Ausnutzung des Urteers erhält man nach einer vorläufigen Destillation bereits ein stark verändertes Produkt, wobei in dem ziemlich wertlosen Pech unter anderem ein beträchtlicher Teil viscoser, zur Bereitung von Schmierölen geeigneter Kohlenwasserstoffe verloren geht. Die pyrogenetische Zersetzung unter Wasserstoff-Druck gibt, wie aus dem Bergiusschen Patent⁶⁾ bekannt ist, ein für die industrielle Verwertung wertvolleres Produkt. Diese Zersetzung kann mit gleichem Erfolge mit Steinkohlen-, wie auch mit Holz-Teer vorgenommen werden. In letzter Zeit wurde dieser in Gegenwart von Katalysatoren (Eisenoxyd und Tonerde) ausgeführte Prozeß von W. Ipatiew und A. Petrow⁷⁾ in bezug auf den Holzteer, und von W. Ipatiew und N. Orlov⁸⁾ in bezug auf einen hochgradigen Steinkohlenteer untersucht. In Fortführung dieser Arbeiten hielten wir es für nicht uninteressant, die unter denselben Bedingungen ausgeführte pyrogenetische Zersetzung eines Urteers zu verfolgen.

Als Untersuchungsmaterial diente uns ein Urteer aus der Kohle des Schachtes Nr. 7 der Petrowschen Bergbau-Verwaltung. Der Urteer wurde auf unsere Bitte vom Vorsteher des Untersuchungs-Laboratoriums des „Dunogol“, W. S. Krym, freundlichst bereitet, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen. Gemäß seiner Mitteilung lieferte die Analyse einer Durchschnittsprobe der Kohle, aus der der Urteer bereitet war, folgende Werte:

	Arbeits- Heizmasse	Brennbare Masse	Organische Masse
Feuchtigkeit	7.48 %	—	—
Flüchtige Substanz	41.13 %	47.79 %	—
Asche	6.56 %	—	—
Gesamt-Schwefel	2.45 %	—	—
Kohlenstoff	64.78 %	—	77.57 %
Wasserstoff	4.81 %	—	5.76 %
Stickstoff (nach Kjeldahl)	1.4 %	—	1.33 %
Sauerstoff (als Differenz)	12.81 %	—	15.34 %
Heizwert	6392 k/cal	7436 k/cal	—

²⁾ B. 56, 162, 869, 1091 [1923]; 57, 623 [1924].

³⁾ Brennstoff-Chemie 4, 51–52, 81–82 [1923]. ⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 253 [1923]

⁵⁾ Veröffentlichungen d. Ukrain. Instituts für Angew. Chemie 1926, No. 7.

⁶⁾ F. Bergius und Bilwiller, Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. B. 76640.

⁷⁾ B. 62, 401 [1929].

⁸⁾ B. 60, 1963 [1927].

Die Kohle backt nur wenig zusammen. Die Destillation wurde bei 500° im F. Fischerschen Drehofen ausgeführt, unter Beschickungen von 15–20 kg. Die Ausbeute an Teer und Teerwasser stellte sich auf 26.5%. Nach grober Trennung des Wassers vom Teer (durch Aussalzen) betrug die Ausbeute an letzterem 10.9%. Demnach steht diese Kohle nach ihrer geringen Backfähigkeit und der Urteer-Ausbeute in guter Analogie zur oberschlesischen Steinkohle. Eine Orientierungs-Untersuchung des von uns erhaltenen Teers zeigte, daß er noch ca. 15% Wasser, 9.7% unterhalb 150° siedender Kohlenwasserstoffe und 12% (im Teer suspendierter) Kohle enthält. Den Teer mit Hilfe von Alkali in einen Phenol- und einen Kohlenwasserstoff-Teil zu trennen, gelingt infolge großer Mengen harziger Substanzen nicht. In einer Sonderprobe wurde nach Entfernung der Asphaltstoffe der Gehalt an Phenolen zu ungefähr 50% bestimmt.

Beim Destillieren von 300 ccm Teer mit Wasserdampf wurden 50 ccm einer leichten, 80% Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktion erhalten.

Tabelle 1: Analysen.

I. Fraktion	50—150° ...	6.5 g	$d_{20}^{25} = 0.7998$,	$n_D^{17} = 1.4501$,	ungesättigte u. aromatische Verb., von H_2SO_4 absorbiert
					50 %
II. „	150—200° ...	15.0 g	$= 0.8512$,	$= 1.4748$,	50 %
III. „	200—260° ...	7.0 g	$= 0.8991$,	$= 1.4995$,	50 %

Die Versuche wurden in einem unbeweglichen Hochdruck-Apparat mit einem von Kohle und unterhalb 150° siedenden Kohlenwasserstoffen befreiten Teer ausgeführt. Die maximale Versuchs-Temperatur war 420°, die Dauer des Erhitzens 4 Stdn., der Anfangsdruck des Wasserstoffs 70 Atm., der Maximaldruck 200 Atm., nach dem Erkalten der Bombe 60 Atm. Die in einer Ausbeute von etwa 60% erhaltenen flüssigen Pyrolysen-Produkte wurden fraktioniert; dabei gaben 200 g folgende Fraktionen:

I. Fraktion	50—150° ...	35.5 g = 18 %.
II. „	150—200° ...	64.5 g = 32 %.
III. „	200—300° ...	67.0 g = 33.5 %.
IV. „	300—360° ...	26.5 g = 13.0 %.
Rückstand	5.0 g = 2.5 %.

Hiernach wurden die genannten Fraktionen vereinigt und die Phenole auf dem üblichen Wege getrennt. Die Fraktionierung der Phenole gab:

I. Fraktion	180—193° ...	5 g.
II. „	193—213° ...	25 g.
III. „	213—235° ...	5 g.

Höhere Phenole fehlten unter den Pyrolysen-Produkten. Der mit Schwefelsäure behandelte Kohlenwasserstoff-Teil der Crackprodukte lieferte:

I. Fraktion	50—150°, in Lösung gegangen	20 %.
II. „	150—200°, „ „ „	25 %.
III. „	200—300°, „ „ „	75 %.

Das Cracken unter Wasserstoffdruck setzt also den Prozentteil der in Schwefelsäure löslichen Verbindungen in den niedrigsiedenden Fraktionen herab und erhöht ihn in den hochsiedenden. Nach Behandlung mit Schwefelsäure wurden die Kohlenwasserstoffe über metallischem Natrium destilliert.

Tabelle 2: Analysen der Kohlenwasserstoffe.

I. Fraktion	50—150° ...	$d_{25}^{25} = 0.8264$,	$n_D^{19} = 1.4770$,	C 89.56,	89.76,	H 10.50,	10.29
II. „	150—200° ...	„ = 0.9130,	„ = 1.5173,	„ 90.25,	90.02,	„ 9.64,	9.67
III. „	200—300° ...	„ = 0.9900,	„ = 1.5880,	„ 91.61,	91.62,	„ 8.44,	8.13

Tabelle 3: Analysen der Phenole.

I. Fraktion	... 180—193°,	$d_{25}^{25} = 1.0457$,	C 75.82,	75.76,	H 7.26,	7.24.
II. „	... 193—213°,	„ = 1.0450,	„ 77.67,	77.80,	„ 7.21,	7.53.
III. „	... 213—235°,	„ = 1.0446,	„ 78.84,	78.68,	„ 8.06,	8.28.

Die bei 193—213° siedende Haupt-Phenolfraction wurde zur Identifizierung des *m*-Kresols nach Raschig nitriert; das erhaltene Produkt hatte salben-artige Konsistenz, offenbar infolge Beimengung anderer Phenole⁹⁾.

Beim Dehydrieren der bei 200—300° siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion mit Schwefel wurden Naphthalin und ein öliges Produkt (Naphthalin-Homologe) erhalten.

Demnach bestehen die Pyrolysen-Produkte des Urteers im Phenol-Teil hauptsächlich aus Kresolen und Xylenolen, im Kohlenwasserstoff-Teil aus aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen, daneben in untergeordneter Menge aus Naphthen- und Paraffin-Kohlenwasserstoffen. Die höheren Phenole werden offenbar unter den angewandten Versuchs-Bedingungen teils zur Reihe: Carbonsäure-Xylenole vercrackt, teils verkocht. Wie unsere vorhergehende Arbeit gezeigt hat, konnten die Phenole unter den obengenannten Versuchs-Bedingungen nur zu 25—30% zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Folglich haben sich diese letzteren noch auf einem anderen Wege gebildet. Tatsächlich besteht der Kohlenwasserstoff-Teil des Urteers, wie die Untersuchungen von Schütz und Weißgerber gezeigt haben, im wesentlichen aus nicht völlig hydrierten monocyclischen und kondensierten, zur Naphthalin-, Phenanthren-, Acenaphthen- und Fluoren-Reihe gehörigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Unter unseren Bedingungen werden diese Kohlenwasserstoffe, wie aus den Versuchs-Ergebnissen folgt, nur in geringem Maße zu gesättigten Naphthenen hydriert, es herrschen hier Dehydrierungs-Prozesse vor. Je nachdem wir die Bedingungen des Druck-Crackens variieren (Temperatur, Versuchs-Dauer, indem wir unter Rühren oder ohne zu rühren, in Gegenwart oder unter Ausschluß von Katalysatoren cracken, usw.), können wir aus einem und demselben Material nach Belieben leichte Produkte mit größerem oder kleinerem Gehalt an aromatischen Verbindungen erhalten.

Leningrad, 25. Mai 1929.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1043—1046 [1928].

¹⁰⁾ loc. cit.