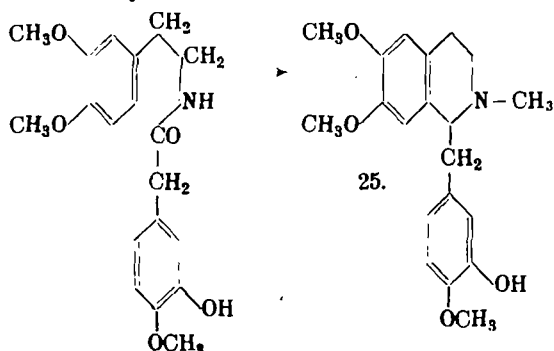


Methylendioxygruppen erhalten. Diese Methodik erlaubt aber auch eine genaue Festlegung der freien Hydroxylgruppen bei den in der Natur sehr häufigen Phenolbasen. Benzolkkerne mit freier phenolischer Hydroxylgruppe werden bei der Oxydation mit Permanganat vollständig zerstört. Wenn man aber die Hydroxylgruppe mit Diazoäthan veräthert, dann bleiben diese Kerne beständig und verraten im Oxydationsprodukt den Standort der freien Hydroxylgruppe. Die Ortsbestimmung der Äthoxygruppe erforderte allerdings eine umfangreiche synthetische Arbeit, da wir alle in Betracht kommenden Corydaldine, Mono- und Dicarbonsäuren herstellen mußten. Mit dem so gewonnenen Material sind wir dafür imstande, alle derartige Basen nicht allein hinsichtlich ihres Skeletts, sondern auch bezüglich der Stellung ihrer Sauerstoffreste sicher aufzuklären.

Wir gehen nun auf die Besprechung der einzelnen Alkaloide der genannten Pflanzenfamilien ein und beginnen mit den seit langer Zeit untersuchten Opiumalkaloiden. Bekanntlich enthält das Opium neben den Hauptbasen noch zahlreiche Alkaloide in geringerer Quantität, deren Aufklärung mangels geeigneter Mikromethoden früher nicht möglich war. Hierzu gehört das Laudanin, das Laudanidin, das Tritopin, das Pseudopapaverin und das Codamin.

Vom Laudanin, einer Phenolbase, war die Zugehörigkeit zum Typus I bereits bekannt. Ich konnte nun durch Äthylierung und Oxydation zeigen, daß die phenolische Hydroxylgruppe in der Stellung 3 des Benzylrestes angeordnet ist. Das damit vollständig in seiner Konstitution erkannte Alkaloid (25) stellte ich darauf gemeinsam mit Lang synthetisch dar. Dazu wurde entsprechend der Methode von Bischler und Napieralski, die bekanntlich von Pictet bei der Synthese einiger anderer Basen angewendet worden ist, das Homoisovanillamin mit Homoisovanillinsäure zum

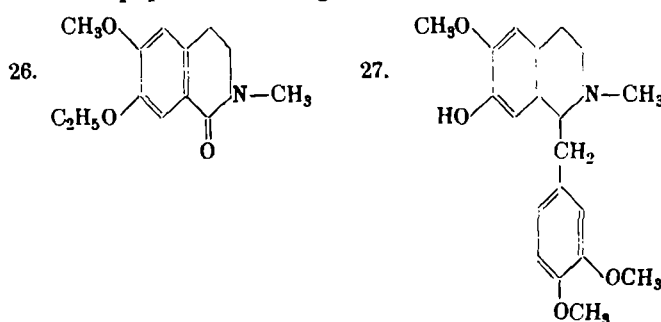


Amid kondensiert und der Ring mit Phosphorpentoxyd geschlossen. Die durch darauffolgende Methylierung und Reduktion erhaltene Base war mit dem natürlichen Laudanin, das trotz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms inaktiv ist, identisch.

Eine andere ähnliche Phenolbase des Opiums, das Laudanidin, ist dagegen optisch aktiv. Mit Bern-

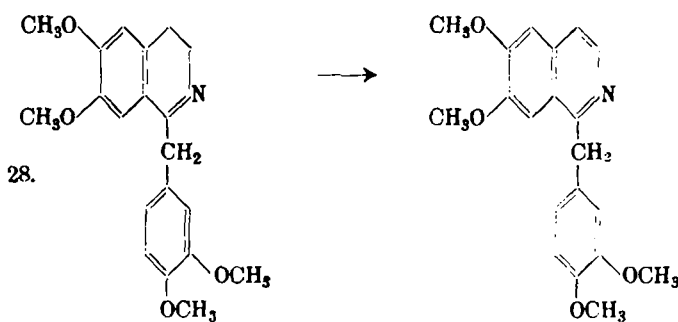
hauer konnte ich daraus durch Methylierung 1-Laudanosin erhalten. Durch Äthylierung und Oxydation zur 3-Äthoxy-4-methoxybenzoesäure wurde der Beweis erbracht, daß Laudanidin mit Laudanin strukturidentisch ist und dessen Linksform darstellt. Die Synthese des Laudanidins wurde mit Alfred Burger durch partielle Verseifung des synthetisch zugänglichen 1-Laudanosins durchgeführt. Eine mit Laudanidin identische Base fand ich mit Seka im Tritopin von Hesse. Das von Hesse beschriebene Pseudopapaverin ist mit dem gewöhnlichen Papaverin identisch.

Ein weiteres laudanosinähnliches Alkaloid ist das mit Epstein bearbeitete Codamin. Dasselbe gibt bei der Methylierung bemerkenswerterweise nicht Links- sondern Rechts-Laudanosin. Da bei der Oxydation des O-Äthylcodamins das Corydalin (26) auftrat, war damit die Konstitution des Codamins (27) festgestellt. Schließlich wurde noch die Synthese des d,l-Codamins aus Protopapaverin durchgeführt.



Im Rahmen dieser Arbeiten wurden noch einige interessante Derivate des Papaverins aufgeklärt, das Protopapaverin, das Pseudo-Laudanin und das Methylenpapaverin, doch gehe ich darauf nicht näher ein.

Dagegen möchte ich noch eine neue einfache Synthese des Papaverins, die ich gemeinschaftlich mit Alfred Burger durchführte, erwähnen. Diese Base wurde von uns aus der von Pictet erhaltenen Verbindung (28), die dieser Forscher nicht in Papaverin überführen konnte, durch Dehydrierung mit Palladiumasbest erhalten.



(Fortsetzung folgt.)

[A. 166.]

## Neuere Untersuchungen über organische Radikale aus den Jahren 1922—1928.

Von Prof. Dr. F. HENRICH, Erlangen.

(Eingeg. 24. Juli 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 45, Seite 1218.)

Auch durch die Absorptionsspektren verraten sich die Radikale. Neben den leicht erkennbaren Banden des Triphenylmethyls ist bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums der roten Lösungen in genügender Verdünnung ein Absorptionsstreifen in Grün sichtbar.

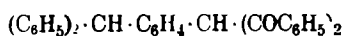
Vor kurzem hat Stefan Goldschmidt<sup>10)</sup> gemeinsam mit A. Sadler, E. Geilber, H. Schüsler

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 829 [1928].

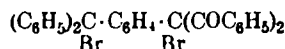
und A. Vogt noch eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff erschlossen. Sie suchten das Dimere des  $\alpha, \alpha$ -Triphenyl- $\beta, \beta$ -benzoyl-äthyls ( $C_6H_5)_3C-C(COC_6H_5)_2$ , synthetisch darzustellen, indem

sie Triphenylchlor-methan mit Dibenzoyl-methan und Kalium in konzentrierter Benzollösung bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff um-

setzen. Es entstand bei dieser Reaktion aber  $\omega,\omega$ -Diphenyl- $\omega'\omega'$ -dibenzoyl-p-xylol:

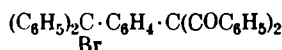


Durch Einwirkung von Brom ging diese Verbindung in das Dibromderivat:



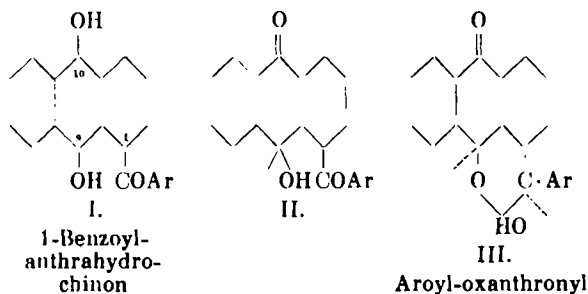
über.

Als das Dibromid in Benzol gelöst und unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln mit Kupferpulver behandelt wurde, entstand eine tiefbraunrote Lösung, in der sich das Radikal:



nachweisen ließ. Für sein Dimeres hat man in Lösung keine Anzeichen erhalten können, wie die Molekulargewichtsbestimmung und die Prüfung des Beerschen Gesetzes ergaben. Von Brom addiert sich ein Atom pro ein Molekül Radikal, wobei das Dibromid (Ausgangsmaterial) zurückgebildet wird.

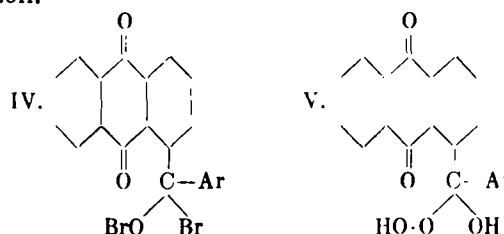
Bei der Behandlung von  $\alpha$ -benzoylierten Anthrachinonen, entsprechend Formel I, mit Aluminium oder Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure hatte schon A. Schaarschmidt Körper von tief violettblauer Eigenfarbe und wundervoller Fluoreszenz in Lösungen erhalten. Roland Scholl<sup>11)</sup> zeigte, daß diese Verbindungen sich verhalten wie Radikale, und fand eine allgemeine Darstellungsmethode, die von den 1-Aroyl-anthrachinonen ausging und Radikale entsprechend Formel III zu gewinnen gestattete, bei denen das Aroyl: Benzoyl-, p-Toluy-, m-Xyloyl-, p-Anisoyl-, p-Phenylbenzoyl und  $\alpha$ -Naphthoyl- ist.



Aus den Aroylanthrachinonen entstehen durch Reduktion Hydrochinone der Formel I.

Diese unterliegen bei der Einwirkung von Säuren einer Disproportionierung, deren Verlauf schrittweise folgendermaßen interpretiert wird: Von zwei Molekülen Hydrochinon verliert eines Wasserstoff und geht in ein „offenes“ Aroyl-oxanthronyl über, dem die Formel II erteilt wird. Dies unterliegt aber einer „Innerkomplexbildung“, die zu einem Aroyl-oxanthronyl von gleichsam „geschlossener“ Konstitution III führt. Diese Aroyl-oxanthronyle zeigen die Eigenschaften von Radikalen. Sie kristallisieren gut, geben farbige Kristalle und lösen sich intensiv farbig (rot, rotviolett, blau, blaug violett) in Benzol und Alkohol. Die Lösungen in Benzol fluorescieren, die in Alkohol nicht. Für die Konstitution entsprechend Formel III war folgendes Verhalten maßgebend. Die Molekulargewichtsbestimmungen wiesen auf monomolekulare Form. Eine normale Hydroxylgruppe ließ sich weder durch Einwirkung von metallischem Kalium noch von Essigsäureanhydrid nachweisen. Aus Essigsäureanhydrid lassen sich die Radikale unverändert

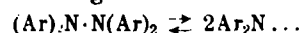
umkristallisieren. Chlor und Brom entfärben auch die verdünntesten Lösungen momentan. Bei der Titration mit einer Lösung von Brom in Nitrobenzol auf Farblosigkeit oder Verschwinden der Fluoreszenz wurden auf 1 Mol Substanz drei Atome Brom verbraucht. Dabei entstehen Bromeinwirkungsprodukte der Formel IV. Bei der Einwirkung von Übermangansäure bildet sich ein Oxydationsprodukt V, das sich vom hypothetischen Oxymethylhydroperoxyd ableitet. Von den Triarylmethylen und Metallketylen unterscheiden sie sich durch eine geringe Empfindlichkeit gegen freien Sauerstoff.



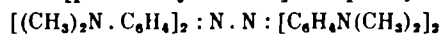
Radikale mit zweiwertigem Stickstoff.

Als das Studium des Triphenylmethylen und ähnlicher Radikale ergeben hatte, daß bei völlig arylsubstituierten Äthanen in Lösung organischer Lösungsmittel Dissoziation in Radikale nach einem Gleichgewicht stattfindet, untersuchte H. Wieland, ob analog substituierte Hydrazine sich ähnlich verhalten.

Er hatte Erfolg bei den tetraarylsubstituierten Hydrazinen und zeigte, daß eine ganze Reihe derselben im Sinne der Gleichung:

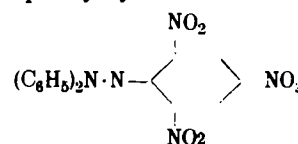


in Radikale mit zweiwertigem Stickstoff dissoziieren und daß je nach der Natur des Aryls das Gleichgewicht mehr oder weniger nach rechts oder links verschoben ist. Tetraphenylhydrazin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dissoziierte erst bei 80–90° in Diphenylstickstoff  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot$ , wobei sich die Lösungen dann intensiver färben. p-Tetraanisylhydrazin  $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , fast farblos, löst sich schon bei Zimmertemperatur hellgrün und dissoziiert leichter. Das Beersche Gesetz gilt für die Lösungen nicht. Außer diesen Analogien mit Triphenylmethylen addieren diese Radikale Stickoxyd, Triphenylmethyl und zeigen beim Zerfall häufig eine Disproportionierung, bei der ein Radikal Wasserstoff abgibt und ein zweites ihn aufnimmt. Diesen Ähnlichkeiten mit den Triphenylmethylen stehen Verschiedenheiten gegenüber. Die stickstoffhaltigen Radikale sind gegen Luft und Sauerstoff beständig und bilden sich schwerer als die Triphenylmethyle. Die Färbung der Radikallösungen ist meist grün, seltener gelb, auch ist beim Schmelzen des Tetra[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazins:



eine dunkelrote Farbe beobachtet worden, ebenso beim Stehen und Erwärmen der Lösungen.

Während die bisher besprochenen Radikale der Hydrazylreihe sich stets nur in Lösungen bilden, erhielten St. Goldschmidt und K. Renn ein Radikal dieser Gruppe auch in festem Zustand analog wie Schlenk in der Triphenylmethylreihe. Es ist dies das Diphenyl-trinitrophenylhydrazin:

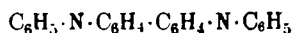
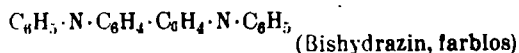
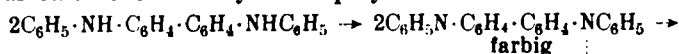


das ohne Zwischenbildung eines Bihydrazyls aus dem entsprechenden Hydrazin durch Dehydrierung entsteht.

<sup>11)</sup> Mit seinen Mitarbeitern H. Hähle, H. Dehnert, H. Semp, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2376 [1921]; 56, 918, 1065, 1633 [1923].

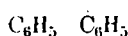
Es scheidet sich in schönen, schwarzvioletten, metallisch schimmernden Kristallen aus, die von organischen Lösungsmitteln mit tief violetter Farbe gelöst werden. Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und eine große Reaktionsfähigkeit bestätigen obige Formel. Auch dieses Radikal ist unempfindlich gegen Sauerstoff, wird aber beim längeren Stehen am Licht verändert.

In neuerer Zeit hat H. Wieland<sup>12)</sup> mit Albert und A. Wecker interessante Verhältnisse in der Benzidinreihe gefunden. N-N-Diphenylbenzidin z. B. geht bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd primär in ein Radikal mit zweiwertigem Stickstoff über, das sich alsbald zu einem Hydrazin polymerisiert:



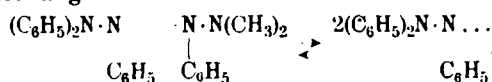
Ähnlich verhalten sich Di-p-tolyl, Di-p-chlorphenyl-, Di-p-anisylbenzidin.

Andersartige Radikale mit zweiwertigem Stickstoff hat St. Goldschmidt<sup>13)</sup> dargestellt, indem er Triphenylhydrazin mit Bleisuperoxyd der Dehydrierung unterwarf. Er erhielt so das Hexaphenyl-tetrazin:



das in festem Zustand farblos ist, aber in Lösung schon bei 0° fast völlig in das farbige (blaue) Radikal Triphenylhydrazil  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$  dissoziiert, entsprechend

der Gleichung:

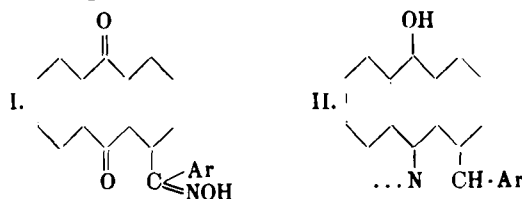


Als Goldschmidt und seine Schüler die Substituenten am Stickstoff variierten, erhielten sie noch eine ganze Reihe von Tetrazanen, die in Analogie mit obigem Gleichgewicht in Radikale dissoziierten. Auch diese Radikale addieren Stickoxyd und Triphenylmethyl.

Was nun die theoretische Seite der Frage anbetrifft, so hat St. Goldschmidt geprüft, ob sich bei diesen Verbindungen die Ansichten über die Valenzbeanspruchung von Radikalen heranziehen lassen, er fand aber, daß das nicht der Fall ist. Die Stärke der Dissoziation der erhaltenen Hydrazyle steht meist in direktem Widerspruch mit der Theorie der Valenzbeanspruchung. Anzeichen für andere hier herrschende Gesetzmäßigkeiten sind zwar vorhanden, sie können aber erst allgemein formuliert werden, wenn ein noch reichlicheres Material vorliegt.

Vor kurzem hat dann Roland Scholl<sup>14)</sup> in Gemeinschaft mit Edmund Stix, Hans Lemp, Joachim Donat und Walter Leonhardt eine Klasse von merkwürdigen Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff entdeckt. Sie entstehen bei der alkalischen Reduktion in der Aryl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketoxime I, wobei blaue Lösungen entstehen, die beim Einleiten von Kohlensäure einen violettblauen Niederschlag ausscheiden, der durch Kristallisation in tief violettblaue Nadeln übergeht. Die chemischen Eigenschaften der schwach sauren Körper, besonders das Verhalten gegen Brom, Permanganat u. a. weisen darauf hin, daß ihr Molekül eine abnorme Valenzzahl enthält und daß in ihnen Radikale der Formel II: Py-aryl-peri-pyrrolino-anthranolazyle II vorliegen. Diese Radikale sind von ungewöhn-

licher Beständigkeit, sie reagieren kaum mit Sauerstoff, addieren kein Stickoxyd. Dagegen sind sie gegen Licht ungemein empfindlich. Es fehlt ihnen jede Neigung, zu

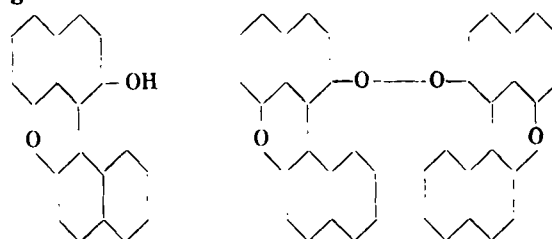


dimeren Verbindungen zusammenzutreten, dagegen bilden sie leicht Solvate. Die Beständigkeit der Radikale kommt auch darin zum Ausdruck, daß sie unter Erhaltung der Radikalnatur Umsetzungsprodukte geben, die selbst wieder Radikale sind, z. B. die Umwandlung in kristallinische Salze durch starke Säuren, in Metallsalze durch Metallketyle, in Benzoylderivate, Methyläther. In ihrem Verhalten zeigen diese Radikale die größte Ähnlichkeit mit den früher besprochenen Scholl'schen Aroyl-oxanthronylen, die sie an Beständigkeit sogar noch übertreffen.

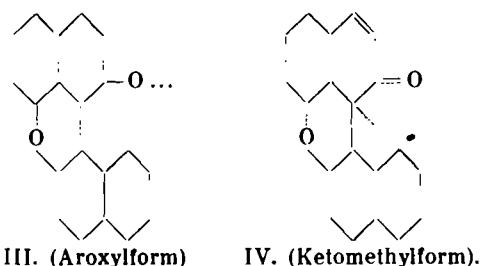
#### Radikale mit einwertigem Sauerstoff.

Schon 1911 hatte H. Wieland<sup>15)</sup> angenommen, daß bei der Spaltung des Triphenylmethyl-peroxyds in siedendem Xylol das Radikal  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{O}\cdot$  mit einwertigem Sauerstoff als Zwischenprodukt entsteht. Einige Jahre später gelang es Pummerer und Frankfurter<sup>16)</sup>, ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff wirklich nachzuweisen und im Verein mit anderen Schülern<sup>17)</sup> nach Konstitution und Eigenschaften völlig aufzuklären.

Durch Einwirkung dehydrierender Mittel auf  $\beta$ -Binaphthol 2,2'-Dioxy-1,1'-binaphthyl hatten R. Pummerer und Frankfurter über die Zwischenstufe des Oxy-binaphthylenoxyds I einen Körper gewonnen, dessen Darstellung und Untersuchung später von Pummerer und A. Riecke erheblich vervollkommen wurde. Nach der Diskussion verschiedener anderer Möglichkeiten erkannten diese beiden Forscher, daß in diesem Körper ein aromatisches Peroxyd der Formel II vorliegt.



I. (Oxy-binaphthylenoxyd) II. (Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd)



III. (Aroxylylform) IV. (Ketomethylform).

In reinem Zustand bildet dieser Körper braungelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 144°. Er löst sich in manchen Lösungsmitteln mit so tiefer Farbe auf, und diese

<sup>12)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1804 [1922].

<sup>13)</sup> Ebenda 53, 46.

<sup>14)</sup> Ebenda 60, 1236, 1685 [1927]; 61, 908 [1928].

<sup>15)</sup> Ebenda 44, 2551 [1911]. <sup>16)</sup> Ebenda 47, 1472; 52, 1416.

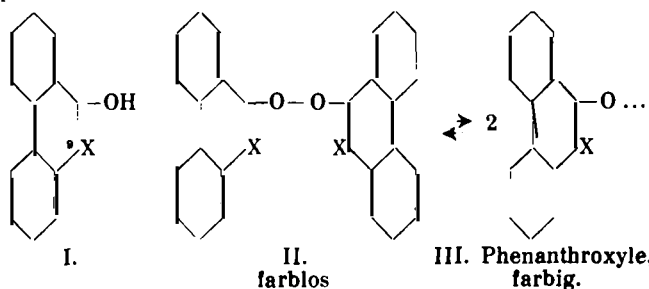
<sup>17)</sup> Mit Cherbulier, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2957; 52, 1392; mit A. Riecke u. R. Prell. ebenda 59, 2159 bis 2161 [1926].

Lösungen verhalten sich in bezug auf die Lichtabsorption so abnorm, daß man berechtigt ist, eine Dissoziation des Peroxyds in Radikale der Formel III anzunehmen.

Bei 40° ist die Lösung in Aceton gelb und alles deutet darauf hin, daß darin das Peroxyd II undissoziiert vorhanden ist. In konzentrierter Lösung bei Zimmertemperatur ist die Lösungsfarbe braungelb und es befindet sich das Peroxyd II im Gleichgewicht mit seinen Spaltungsprodukten III. In verdünnter Lösung ist die Farbe dagegen rotviolett, und dann ist das Peroxyd völlig in Radikal gespalten.

Obwohl ein freies Radikal in diesen Lösungen angenommen werden muß, sind sie luftbeständig, aber durch Einwirkung von Sauerstoff läßt sich doch ein Peroxyd darstellen. Seine Bildung weist darauf hin, daß das Radikal III auch tautomer und Derivate nach der Formel IV reagieren können. Doch kann darauf nicht eingegangen werden und ebenso nicht auf sehr interessante Peroxyde, die Pummerer mit A. Riechelfand und später mit F. Luther<sup>19)</sup> aufklärte.

Weitere Radikale mit einem einwertigen Sauerstoff hat dann St. Goldschmidt<sup>18)</sup> mit W. Schmidt, Ch. Steigerwald, A. Vogt und M. A. Bredig dargestellt und charakterisiert. Sie dehydrierten Oxypheanthroderivate (sog. Phenanthrole) der Formel I (s. u.) und variierten den Substituenten in mehrfacher Weise um zu sehen, ob die Reaktion im ganzen gleichartig verläuft, und wie sie durch die Substituenten beeinflusst wird. Es ergab sich ganz allgemein, daß durch Dehydrierung verschiedene Phenanthrole Peroxyde der Formel II oder Gemische von Peroxyden und freien Radikalen entsprechend der Formel III entstehen und daß in Lösung die Peroxyde in Radikale zerfallen, entsprechend dem Schema:



<sup>18)</sup> Ebenda 61, 1102 [1928].

<sup>19)</sup> Ebenda 55, 3194 [1922]; LIEBIGS Ann. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925].

Das Gleichgewicht II  $\rightleftharpoons$  III wurde in den Lösungen meist mit Sicherheit festgestellt, und neue Methoden zu seiner Bestimmung ausgearbeitet. Es ist von der Konzentration und von der Temperatur abhängig, wobei Fälle beobachtet wurden, daß die letztere einen geringeren Einfluß hatte als man erwarten konnte.

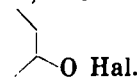
Wieder zeigte es sich, daß die Peroxyde entsprechend Formel II farblos waren und sich in Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol u. a. farbig lösten. Auch hier wurde beobachtet, daß sich das Gleichgewicht zwischen Peroxyd und Radikal in der Lösung nicht momentan einstellt, sondern Zeit, zuweilen mehrere Stunden gebraucht, bis sein Endstadium erreicht ist.

Die Radikale mit einwertigem Sauerstoff verraten sich durch folgende charakteristische Reaktionen.

1. Sie sind relativ unempfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Erst mehrtägige Einwirkung löst z. B. in Benzollösung Oxydationsreaktionen aus. Besonders unter dem Einfluß des Lichts entsteht dann Phenanthrenchinon, und nach mehreren Wochen Diphenensäure.

2. Reduktionsmittel verwandeln die Radikale in die Ausgangsverbindungen zurück. Die Reaktionen mit Hydrochinon und Hydrazobenzol konnten zur Bestimmung des Gleichgewichts II  $\rightleftharpoons$  III verwendet werden.

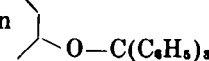
3. Halogene, wie Brom, führten glatt zu Phenanthrenchinon, wenn  $x = OC_2H_5$  war, oder auch zu Anlagerungsprodukten entsprechend



sind diese Radikale auch gegen Säuren, besonders Salzsäure, sehr empfindlich.

4. Methyliertes Kalium reagiert zwar mit den Radikalen, aber nicht durchsichtig. Dagegen gab Phenylbiphenyl-keton-kalium unter Entfärbung ein Kaliumsalz, durch dessen Zersetzung die Äther entstehen.

5. Triphenylmethyl setzte sich mit den Radikalen unter Bildung von Äthern



Hydrolyse in Triphenylcarbinol und das Phenanthrol oder in Umwandlungsprodukte zerlegt werden konnte.

6. Stickoxyd reagiert nicht.

Durch Variation des Substituenten x wurde eine ganze Reihe von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff, sog. Phenanthroxyle, hergestellt und damit gezeigt, daß das Auftreten von einwertigem Sauerstoff auch hier eine allgemeine Reaktion ist. [A. 164.]

## Die Nebenerzeugnisse der Gasfabrikation und ihre Rolle in der chemischen Industrie.

Von Generaldirektor HANS TIEMESSEN, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 4 Juli 1928)

Der aus den Nebenprodukten der Gasbereitung stammende Erlös verbilligt die Erzeugungskosten des Gases, weshalb die Gasindustrie stets danach strebte, den Wert jener Stoffe zu steigern. Um dies zu erreichen, eröffnen sich, wie ganz allgemein in der Technik, zwei Wege: Einerseits soll die Abscheidung der Nebenprodukte mit den geringsten Kosten verbunden sein, andererseits sollen sie in der für die weitere Verwendung günstigsten Form anfallen. Diese beiden Forderungen bestimmen die Entwicklung der Gasindustrie heute mehr denn je.

Die älteste Bauweise der Gaserzeugungsöfen bediente sich der Horizontalretorten, die geringe Kohlenmengen durchsetzten, verhältnismäßig schlechten Koks sowie wenig und minderwertigen Teer lieferten. Mit dem Übergang zu den vollgefüllten Entgasungsräumen

und zu den Großraumöfen, die sich vor etwa zwei bis drei Jahrzehnten in der Gasindustrie einzubürgern begannen, stieg die Leistung der Anlagen bei gleichzeitiger Verbesserung der Koks- und Teereigenschaften. Ein Teil des Koks wird im eigenen Betrieb der Gaswerke verbraucht zur Erzeugung des Generatorgases zwecks Beheizung der Gaserzeugungsöfen und des Wassergases, das heutzutage allgemein dem reinen Steinkohlengas zum Zweck der Verbesserung der brenntechnischen Eigenschaften zugesetzt wird. Beide Gasarten sind wichtige Industriegase. Die größte Menge des Koks aber kommt zum Verkauf als fester, rauchloser Brennstoff für Feuerungen aller Art.

Auf eine Verwendungsmöglichkeit des Gaskoks, die vielleicht erst in der Zukunft größere Bedeutung erlangen wird, sei an dieser Stelle hingewiesen. Die che-