

rück infolge hartnäckig anhaftender Verunreinigungen, welche die käufliche Palmitinsäure mit in das Reaktionsgemisch herein brachte und die nicht in einfacher Weise zu beseitigen waren. Die Ausbeute an reinem, mehrmals destilliertem Produkt betrug 4.3 g; dasselbe wurde noch durch die Analyse kontrolliert. Für die optische Bestimmung diente ein zweimal destilliertes und dann noch aus Aceton umkrystallisiertes Präparat.

0.1420 g Sbst.: 0.4433 g CO<sub>2</sub>, 0.1906 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> (394). Ber. C 85.3, H 14.7.

Gef. » 85.14, » 15.02.

Zum Schluß sage ich Frl. E. Kolkman für die bei dieser Arbeit geleistete, sehr wertvolle Hilfe meinen herzlichsten Dank.

### 116. Franz Fischer und W. Glud: Benzin aus Steinkohle.

[Mittg. aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 30. April 1917.)

In der vorliegenden Abhandlung werden die niedrig siedenden, leichtesten Fraktionen, die die Tieftemperatur-Verkokung zu liefern vermag, näher beschrieben. Bei der Größe des zu durchforschenden Gebietes, das an Reichtum von Einzelverbindungen durchaus mit dem Rohpetroleum in einer Linie steht, war es einstweilen noch nicht Ziel dieser Untersuchung, chemische Einzelindividuen heraus zu isolieren und diese ihrer Konstitution nach aufzuklären. Vielmehr war es notwendig, zunächst einmal das ganze große Gebiet in breiten Linien zu umreißen, zu sichten und festzustellen, wieviel die Kohle von den einzelnen Gruppen der Kohlenwasserstoffe überhaupt zu liefern imstande ist.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist nun der Nachweis, daß die Kohle sehr wohl imstande ist, recht beträchtliche Mengen leichter Kohlenwasserstoffe (Benzine), die uns bisher fast ausschließlich aus dem Petroleum zur Verfügung standen, zu liefern. Besonders bemerkenswert ist, daß bei der Tieftemperatur-Verkokung ganz entsprechend wie bei der Vakuum-Destillation<sup>1)</sup> der Kohle, Benzol entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maßstabe entsteht, und daß Benzine der Art, wie sie das Erdöl zu liefern vermag, an seine Stelle treten. Die Anschauung, daß das Benzol, das ein so wesentliches Produkt der Kokerei und Leuchtgas-Industrie ist, ein typisches und ursprüngliches Destillationsprodukt der

<sup>1)</sup> Jones und Wheeler, Soc. 105, 145 [1914].

Kohle sei, verliert damit also vollkommen ihre Berechtigung. Dagegen wird die Ähnlichkeit zwischen Rohpetroleum und primären Kohlendestillaten durch das Auftreten von Benzin statt Benzol noch erheblich größer. Die Menge der gewinnbaren, von 20—200° siedenden Kohlenwasserstoffe kann mit etwa 1 % vom Gewicht der Kohle in Rechnung gestellt werden, so daß uns damit also ganz gewaltige Mengen an diesen Produkten zur Verfügung stehen können. Die genaueren Einzelheiten darüber werden weiter unten gegeben.

Bei der Suche nach den bis 100° siedenden Kohlenwasserstoffen der Tieftemperatur-Verkokung mußte in erster Linie das entstehende Gas untersucht werden, da dieses, entsprechend den Erfahrungen, bei der Benzolgewinnung die größten Mengen der leichtesten Produkte mit sich fortführt. In zweiter Linie kam für die von 100—200° siedenden Anteile der Teer selber in Frage. Zur Abscheidung der »Gas-Benzine«, wie wir sie hier nennen wollen, mußten wir uns dann, da wir mit größeren Mengen arbeiteten, von vornherein an mehr technische Verfahren halten. Laboratoriumsmethoden, wie die Kondensation der Gase mit flüssiger Luft oder dergleichen, so wie sie Jones und Wheeler bei der Vakuum-Destillation anwandten, kamen daher nicht in Frage. Wir haben die Abscheidung des Gasbenzins aus dem Gas durch Kompression vorgenommen. Die Arbeitsweise war folgende: In der beschriebenen Apparatur<sup>1)</sup> wurden je 15 kg Kohle auf einmal verkocht, das entstehende Gas, in der Regel etwa  $\frac{3}{4}$  cbm, in einem Gasometer über Wasser gesammelt und dann mittels eines Kompressors in eine gewöhnliche Stahlflasche von etwa 40 l Inhalt auf ca. 20 Atm<sup>2</sup> komprimiert. Durch die Kompression sollte dann das Benzin zur Abscheidung gebracht und beim Umdrehen der Bombe unten abgezapft werden. Die Versuche haben zwar ergeben, daß auf diese Weise tatsächlich ein sehr leicht siedendes Benzin zu gewinnen ist; die Verluste beim Ablassen dieser schnell verdunstenden Produkte waren aber zu groß, um ein einigermaßen richtiges Bild davon zu geben, welche Mengen ungefähr gewinnbar sein würden. Bessere Resultate und höhere Ausbeuten wurden erzielt, als wir in die Stahlflasche vor der Kompression 1—2 l Paraffinöl einfüllten und das Gas auf dieses hinaufpreßten. Dann wurde das von Benzin befreite Gas abblasen gelassen und zwei- bis dreimal durch frisches ersetzt. Die Abscheidung der Benzine aus dem Gas wird durch das Vorhandensein dieses guten Lösungsmittels für die leichten Kohlenwasserstoffe sehr begünstigt, und beim Abzapfen des Paraffinöls ist der Verlust durch Verdunstung auch geringer. Nach dem Abzapfen des Paraffinöls

<sup>1)</sup> l. c.

wurden die in ihm gelösten Gasbenzine durch Wasserdampf von 100° in Freiheit gesetzt, das Paraffinöl entwässert und wieder in die Bombe gefüllt und so fort. Wir haben auf diese Weise vorläufig nur die von etwa 20° ab siedenden Benzine aufgesammelt und die noch tiefer siedenden einstweilen verloren gegeben. Offenbar aber sind auch von diesen letzteren, chemisch wie technisch gleich wichtigen Produkten noch beträchtliche Mengen vorhanden; denn das Paraffinöl tritt aus der Bombe lebhaft schäumend aus, und es dauert längere Zeit, bis die Gasentwicklung aus der Flüssigkeit aufhört. Die Verarbeitung des Paraffinöls durch Wasserdampf-Destillation erfolgte in der Regel sofort, und stets wurde hierbei ein nicht unbeträchtlicher Verlust an ganz leichten Kohlenwasserstoffen, die durch die mit Kältemischung gekühlten Vorlagen entwichen, festgestellt. Es werden also hier noch weitere Untersuchungen bei stärkerer Kühlung angeschlossen werden müssen. Verarbeitet wurden in erster Linie wieder eine Fettkohle und eine Gasflammkohle, und zwar wieder die beiden selben Kohlen, mit denen wir uns schon öfter beschäftigt haben (die eine von der Zeche Osterfeld bei Oberhausen (Flöz Albert), die andere von der Zeche Lohberg bei Dinslaken), die wir als Typen für beide Kohlenarten zu unseren Arbeiten aus der großen Mannigfaltigkeit der verschiedenen Kohlen ausgewählt haben. Die Unterschiede zwischen beiden Kohlen sind auch hier wieder recht bemerkenswert. Als dritte wurde neu in den Kreis der Untersuchung gezogen eine Kohle von der Zeche Preußische Clus in Minden. Diese Kohle bot für die Untersuchung gerade auf Benzingerhalt ein besonderes Interesse, da wir darauf aufmerksam gemacht waren, daß in der Grubenluft dieser Zeche ein außerordentlich starker Benzingeruch herrscht. Die Kohle (Koksausbeute 77 %) ist ihrer Natur nach eine Fettkohle und gehört mit der Kohle von Flöz Albert durchaus in dieselbe Kategorie. Ihr Verhalten ist aber doch insofern wesentlich anders, als sie bereits bei 260°, also bei einer Temperatur, wo die eigentliche Zersetzung in der Kohlenmasse und die Teerbildung noch nicht begonnen haben, als Vorlauf ein sehr leichtes Teeröl und reichliche Mengen stark benzinartig riechender Gase gibt<sup>1)</sup>. Ist die Austreibung dieser Produkte beendet, so kommt die Gas- und Teerentwicklung fast völlig wieder zum Stillstand und beginnt erst wieder bei der Zersetzungstemperatur. Von hier ab verhält sich die Kohle dann genau wie die Fettkohle von Flöz Albert. Wir gehen deshalb auf dieses Verhalten etwas näher

<sup>1)</sup> Dadurch erklärt sich auch das niedere spezifische Gewicht des Tieftemperaturteers der Mindener Kohle, welches mit 0.97 das niederste war, das wir bislang beobachtet haben (Albertteer hatte 1.03 spez. Gew.). Ferner stockte der Mindener Teer bei -11° noch nicht.

ein, weil es uns interessant erscheint; hier eine Kohle zu haben, die ein gut Teil leichter Kohlenwasserstoffe offenbar vorgebildet enthält. Möglicherweise haben besondere Verhältnisse bei der Lagerung hier mitgespielt und gut abschließende Deckgebirge die Kohle daran verhindert, die leicht flüchtigen Produkte auszudunsten.

Die aus dem Gas erhaltenen Mengen an Benzinen waren folgende, wobei zu bemerken ist, daß wir diese als Mindestausbeuten betrachten (beim Arbeiten in größerem Maßstabe wird die Zahl der Einzeloperationen und dadurch die damit verknüpften Verluste natürlich geringer):

150 kg Fettkohle (Flöz Albert) gaben ca. 7000—7500 l Gas, woraus 250 g Gasbenzine abgeschieden wurden, d. i. 0.166 % vom Gewicht der Kohle.

150 kg Fettkohle (Minden) gaben ca. 7000 l Gas, woraus 450 g Gasbenzine abgeschieden wurden, d. i. 0.3 % vom Gewicht der Kohle.

150 kg Gasflammkohle (Zeche Lohberg) gaben ca. 7500 l Gas, woraus 450 g Gasbenzine abgeschieden wurden, d. i. 0.3 % vom Gewicht der Kohle.

Bei diesen Zahlen ist zu beachten, daß sie, für sich betrachtet, eigentlich kein richtiges Bild von der gewinnbaren Menge geben. Der Gehalt des Gases an verdichtbaren Produkten ist durchaus abhängig von der Intensität der Kühlung bei der Teerabscheidung. Wird der Teerabscheider, wie wir es taten, recht kühl gehalten, so ist die Menge im Gas von der Größenordnung wie angegeben; kühlt man nicht so stark, so wird die im Gas befindliche Menge natürlich größer gefunden und die im Teer dafür entsprechend kleiner. Es ist daher richtiger, diese Zahlen nachher erst im Zusammenhang mit den aus dem Teer gewonnenen Ölen zu behandeln.

Um über den Wert der erhaltenen Gase uns vorläufig zu orientieren, wurden von allen drei Gasen nach Entfernung der Benzine Heizwertbestimmungen ausgeführt, die folgende Zahlen gaben:

Gas aus Fettkohle (Flöz Albert)	unterer Heizwert:	9382, 9115 Kal.	(für 1 cbm)
» » Mindener Kohle	»	9065, 8930 »	( » )
» » Gasflammkohle (Lohberg)	»	8480, 8480 »	( » )

Das Gas brennt trotz der Herausnahme der Benzine mit stark leuchtender, nicht rußender Flamme. Der hohe Heizwert des Gases übertrifft also in zwei Fällen den des Methans<sup>1)</sup> und ist hoch genug, um das Gas, wie wir uns überzeugt haben, an Stelle von Acetylen zum autogenen Schweißen von Blechen zu benutzen.

Erwähnt sei hier noch Folgendes: Den erhaltenen Gasen war immer Schwefelwasserstoff beigemischt, besonders das aus Mindener

<sup>1)</sup> Nach Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe I, S. 261 [1897] ist der untere Heizwert von 1 cbm Methan 8514 Kal., während für Wasserstoff 2580 Kal. und für Kohlenoxyd 3058 Kal. gilt.

Kohle war sehr schwefelreich. Die erhaltenen Benzine waren daher meist von unangenehmem Geruch. Sie wurden deshalb, bevor sie gewogen wurden, noch mit Alkali ausgeschüttelt, wodurch der Geruch sehr viel reiner wird; sie bilden wasserhelle Flüssigkeiten mit sehr niedrigem spezifischen Gewicht.

Zum Vergleich sei hier erwähnt, daß der im Laboratorium benutzte Petroläther  $D_{20} = 0.6870$  zeigte, während das Gasbenzin aus Mindener Kohle  $D_{20} = 0.6890$  auswies.

Die Abscheidung der leichten Kohlenwasserstoffe aus dem Teer geschah ebenfalls durch Wasserdampf-Destillation mit Dampf von  $100^{\circ}$ , und zwar wurde die Destillation nur so lange fortgesetzt, als noch reichliche Mengen Öl mit dem Wasser übergingen. Sobald das Verhältnis Wasser zu Öl im Destillat zu ungünstig wird, tritt der Geruch nach Phenol deutlich auf; die Destillation wurde dann abgebrochen. Man erhält so im Destillat fast nur die bis  $200^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoffe. Zur Entfernung geringer Mengen mit übergehender Phenole und Basen wird dann nacheinander mit Säuren, Alkali und Wasser geschüttelt und das so erhaltene Teerbenzin durch Destillation in einzelne Fraktionen zerlegt<sup>1)</sup>. Das Sieden der Teerbenzine beginnt in der Regel etwa bei  $60^{\circ}$ . Die Gasbenzine siedend ab  $20^{\circ}$  und enthalten nur ganz geringe Mengen von über  $100^{\circ}$  siedenden Bestandteilen. Die Destillationen wurden getrennt ausgeführt, sind aber in der Tabelle unter Zusammenrechnung zusammengehöriger Fraktionen wiedergegeben, da eine strenge Trennung von Gas- und Teerbenzin aus den oben angeführten Gründen nur zweifelhaften Wert hat.

#### Gasflammkohle (Zeche Lohberg).

150 kg Kohle gaben 1850 g leichte Kohlenwasserstoffe = 1.23 % des Gewichts der Kohle (1400 g Teerbenzin,  $D_{20} = 0.7970$ ; 450 g Gasbenzin).

Siedepunkt	Gewichtsprozent der gesamten Benzinmenge	spez. Gewicht	Bromzahl (100 g Benzin verbraucht- ten ... g Brom)
20—60°	11 %	$D_8 = 0.6588$	110.0
60—100°	15 „	$D_{20} = 0.7200$	81.6
100—125°	16 „	$D_{20} = 0.7684$	75.7
125—190°	40 „	$D_{20} = 0.8048$	54.2
über 190°	10 „	—	—
Verlust	8 „	—	—

<sup>1)</sup> Die Grenzen der Fraktionen wurden so gewählt, daß etwaiges Benzol, Toluol usw. sich in ihnen anreichern mußte.

## Fettkohle (Flöz Albert, Zeche Osterfeld).

150 kg Kohle gaben 1000 g Destillat = 0.666 % der Kohle (750 g Teerbenzin,  $D_{20} = 0.818$ ; 250 g Gasbenzin  $D_8 = 0.7100$ ).

Siedepunkt	Gewichtsprocente der gesamten Benzinmenge	spez. Gewicht	Bromzahl
20— 60°	8.0 %	$D_8 = 0.6651$	90.7
60—100°	13.5 »	$D_{20} = 0.7180$	76.5
100—125°	20.0 »	$D_{20} = 0.7873$	51.5
125—190°	45.0 »	$D_{20} = 0.8214$	33.2
über 190°	6.5 »	—	—
Verlust	7.0 »	—	—

## Fettkohle (Zeche Preußische Clus, Minden).

150 kg Kohle gaben 1520 g leichte Kohlenwasserstoffe = 1 % der Kohle (1070 g Teerbenzin; 450 g Gasbenzin).

Siedepunkt	Gewichtsprocente der gesamten Benzinmenge	spez. Gewicht	Bromzahl
20— 60°	ca. 20 %	$D_8 = 0.6477$	61.3
60—100°	» 30 »	$D_{20} = 0.7253$	43.8
100—125°	» 10 »	$D_{20} = 0.7711$	39.0
125—190°	» 33 »	—	30.3
über 190°	» 5 »	—	—

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung bereits die Ausnahme-  
stellung, die die Mindener Kohle, die nur etwa 200 m tief lagert,  
gegenüber der etwa 600 m tief lagernden und offenbar älteren Kohle  
von Flöz Albert einnimmt. Es ist naheliegend, für den geringeren  
Gehalt an leicht siedenden Produkten auch die höhere Temperatur  
der tieferen Schichten mit als Erklärung heranzuziehen<sup>1)</sup>.

Die der Vollständigkeit halber gegebenen Bromzahlen lassen auch  
einen bemerkenswerten Unterschied erkennen, wenn auch wohl wei-  
tere Schlüsse daraus nicht gezogen werden können, da die Bromzahl  
als direktes Maß für den ungesättigten Charakter der Verbindungen  
keinen Wert hat, weil sich Additions- und Substitutionsvorgänge  
darin überlagern. Die Tabelle gestattet weiter eine Schätzung zu  
machen, wie groß die in Deutschland ohne weitere Schwierigkeit  
gewinnbaren Mengen leichter Kohlenwasserstoffe zu beziffern sind.  
Die für die Abscheidung des Teer- und Gasbenzins in Deutschland

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich wird man noch bessere Benzin-Ausbeuten erhalten,  
wenn man die Verarbeitung unmittelbar nach der Förderung an Ort und  
Stelle vornimmt; insbesondere die Erfahrungen mit der Mindener Kohle  
sprechen dafür.

in den vorhandenen Einrichtungen in Frage kommende Menge Kohle beträgt unter Zugrundelegung der durch eine Umfrage im Regierungsbezirk Düsseldorf ermittelten Zahlen auf ganz Deutschland geschätzt etwa 3—500 000 t<sup>1)</sup>. Hierbei ist fast ausschließlich mit Gasflammkohle zu rechnen, woraus sich eine verfügbare Menge an bis 200° siedenden leichten Kohlenwasserstoffen von etwa 40—60 000 t ergibt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß wir die von uns angegebene Menge an Gasbenzinen durchaus entsprechend den Schwierigkeiten unseres Klein- und Laboratoriumsbetriebes als Mindestausbeute betrachtet wissen möchten. Die Mengen an leichten Kohlenwasserstoffen rücken also der Größenordnung nach mit der gewinnbaren Menge Schmieröl, die auch etwa 1 % vom Gewicht der Kohle beträgt, in eine Reihe<sup>2)</sup>.

#### Reinigung der einzelnen Fraktionen.

Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind bei den niedrig siedenden Fraktionen meist wasserhelle Öle, bei den höheren schwach gelblich gefärbt. Ihr Geruch ist bei ersteren benzinartig, bei den höheren ausgesprochen an Petroleum erinnernd. Der Geruch ist indessen bei allen Präparaten gegenüber dem beim Handelsbenzin und Handelspetroleum gewohnten Geruch unrein, was wahrscheinlich von kleinen Beimengungen von Schwefelverbindungen usw. herrührt. In Übereinstimmung damit steht, daß die von einzelnen Fraktionen durchgeführte Analyse auch nicht ganz auf 100 % stimmende Zahlen für C und H gibt. Wir haben daher zur Entfernung dieser Beimengungen und auch in der Absicht, den größeren Teil der empfindlicheren ungesättigten Verbindungen zu entfernen, die einzelnen Fraktionen einer Reinigung unterzogen.

In Anlehnung an die hierfür in der Technik üblichen Verfahren haben wir versuchsweise einzelne Fraktionen erst mit konzentrierter  $H_2SO_4$ , dann mit 15-proz. rauchender Schwefelsäure behandelt und uns überzeugt, daß die Gewinnung farbloser, luft- und lichtbeständiger, vorzugsweise gesättigter Produkte auf diese Weise ohne allzu große Verluste vollkommen gut durchführbar ist.

<sup>1)</sup> Einzelheiten darüber können hier nicht dargelegt werden. Es sei hier nur auf die l. c. erwähnte Abhandlung S. 11 und Anm. S. 2 verwiesen, wo über Mittel und Wege Mitteilung gemacht ist.

<sup>2)</sup> Laut Bonikowsky (Volkswirtsch. Stat. Taschenbuch) betrug die Einfuhr nach Deutschland im Jahre 1910 an Rohbenzin etwa 150 000 t, an gereinigten Mineralölen (Benzin, Gasolin, Putzöl usw.) 84 000 t. Ein recht ansehnlicher Teil dieses Bedarfs wäre also auf dem von uns gezeigten Wege sehr wohl aus inländischen Materialien, nämlich durch die Kohle, zu decken.

Ein weniger gutes Resultat gab die Reinigung mit flüssiger schwefliger Säure. Bei den einzelnen Fraktionen der Mindener Kohle, wo wir diese Reinigung durchführten, gelang zwar die Trennung derselben in etwa 2 gleiche Teile, von denen der eine wasserhell und licht- und luftbeständig, der andere gelblich und im Geruch unrein war. Um alle Fraktionen auf diese Art durchzuarbeiten, war uns aber die wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure, die nachheriges sehr gutes Auslaugen verlangt, beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstabe zu umständlich, auch würden damit die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den gesättigten Fraktionen entfernt. Andererseits schien uns die Reinigung mit flüssiger schwefliger Säure zu unscharf. Auch zeigte sich nach der Behandlung mit schwefliger Säure, daß die Bromzahlen des sogenannten »gesättigten« Anteils von denen des ungesättigten Anteils nur sehr wenig unterschieden waren. Wir haben daher nach einer anderen Methode gesucht, die ein schnelles und zuverlässiges Arbeiten im Laboratorium gestattet, und uns Fraktionen, die nur aus C und H bestanden, liefern sollte. Insbesondere sollten auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch die Reinigung nicht entfernt werden. Wir haben uns dabei des für die Reinigung von Benzol schon früher vorgeschlagenen Aluminiumchlorids erinnert. Nach den Angaben von Heusler<sup>1)</sup> kocht man die zu reinigenden Fraktionen mit  $\text{AlCl}_3$ . Die Schwefelverbindungen werden hierbei zerstört, und der Schwefel entweicht größtenteils in Form von  $\text{H}_2\text{S}$ , während die ungesättigten Bestandteile teils verharzt, teils polymerisiert werden. Thiophen soll auf diese Weise zwar aus dem Benzol z. B. nicht entfernbar sein. Da wir aber nicht glauben, daß bei der Tieftemperatur-Verkokung Thiophen in nennenswertem Umfange entsteht, sondern daß das Thiophen ebenso wie das Benzol erst ein Überhitzungsprodukt ist und aus den ganz andersartigen primären Schwefelverbindungen, mit denen wir hier zu tun haben, hervorgeht, so haben wir uns durch das Versagen des  $\text{AlCl}_3$  beim Thiophen nicht weiter stören lassen. Wir sind dann sogar noch einen Schritt weiter gegangen und haben die Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  sehr erheblich abgeschwächt, indem wir das Kochen vermieden und nur bei gewöhnlicher Temperatur mit  $\text{AlCl}_3$  schüttelten<sup>2)</sup>. Dies Verfahren hat sich sehr bewährt und dürfte sich beim Arbeiten mit derartigen Produkten auch in Zukunft empfehlen. Wir haben in der Regel die einzelnen Fraktionen mit 5—10 % ihres Gewichtes an ge-

<sup>1)</sup> Z. Ang. 1896, 288, 318.

<sup>2)</sup> Durch einen Kontrollversuch haben wir uns überzeugt, daß das Benzol bei den von uns eingehaltenen Bedingungen von  $\text{AlCl}_3$  nicht angegriffen wird, sondern restlos wiedergewonnen werden kann.

pulvertem  $\text{AlCl}_3$  in einer gut schließenden Flasche über Nacht geschüttelt. (Beim Eintragen des  $\text{AlCl}_3$  tritt eine geringe Wärmeentwicklung auf, die man durch Wasserkühlung beseitigen muß, besonders bei den niedrig siedenden Fraktionen, die dadurch sonst ins Sieden geraten.) Es trennt sich dann eine geringe Menge eines mit unverbrauchtem  $\text{AlCl}_3$  gemischten tiefroten Öles ab, von dem das überstehende Benzin leicht abgegossen werden kann. Dasselbe wird mit Salzsäure, dann mit Wasser, dann mit Alkali und dann wieder mit Wasser gut durchgeschüttelt, dann abgehoben und destilliert. Man erhält so direkt wasserhelle Flüssigkeiten. Beim Destillieren gehen dann in der Regel etwa 50—70 % innerhalb der Siedegrenzen der ursprünglichen Fraktion über. Ein kleiner Teil siedet tiefer, ein anderer Teil siedet höher und wird entsprechend mit der nächsttieferen resp. nächsthöheren Fraktion vereinigt. In der Destillationsblase bleibt außerdem ein mehr oder weniger gelb bis braun gefärbtes, sehr viel höher siedendes Öl zurück, das offenbar durch Einwirkung des  $\text{AlCl}_3$  aus den empfindlicheren ungesättigten Verbindungen durch Polymerisation hervorgegangen ist. Einen weiteren Anteil derartiger Produkte erhält man noch, wenn man die mit dem  $\text{AlCl}_3$  gemischten roten Öle, die sich beim Schütteln abgetrennt haben, mit Salzsäure und dann mit Wasser zersetzt und gut auswäscht. Rechnet man alle diese wiedergewinnbaren Produkte zusammen, so ergibt sich, daß der Verlust bei der Reinigung mit  $\text{AlCl}_3$  sehr gering ist. Mit diesen polymerisierten Produkten, die teilweise Schmieröl-Konsistenz haben, haben wir uns einstweilen noch nicht beschäftigt. Die nach der Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  erhaltenen gereinigten Fraktionen, deren Menge etwa 50—70 % der ursprünglichen Fraktion beträgt, sind wasserhelle Flüssigkeiten von reinem, entweder benzin- oder petroleum-artigem Geruch und an Licht und Luft durchaus haltbar. Wir haben von allen Analysen durchgeführt, um uns zu orientieren, ob wir es mit Kohlenwasserstoffen der aromatischen, Naphthen- oder Paraffin-Reihe zu tun hatten. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Analysen auf 100 %, zeigen also, daß die Entfernung von schwefelhaltigen und sonstigen Verunreinigungen durch das  $\text{AlCl}_3$  recht vollständig gewesen ist. Die Bromzahl dieser Kohlenwasserstoffe zeigt zwar gegen die ursprünglichen Fraktionen eine wesentliche Abnahme, ist aber immer noch weit von Null entfernt. Hieraus auf einen entsprechenden Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu schließen, wäre indessen verkehrt. Die bei der Titration dieser Produkte stets beobachtete Entwicklung von Bromwasserstoff zeigt deutlich, daß sich bei der Titration mit Brom in recht beträchtlichem Umfange Substitutionsvorgänge (vermutlich an tertiärem Kohlenstoff-

atom) abspielen. Dies wird auch noch weiter bewiesen dadurch, daß z. B. bei der Fraktion 20—60° (Fettkohle von Flöz Albert), die nach der Analyse wohl fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe besteht, eine ziemlich hohe Bromzahl gefunden wurde. Der Wert der Bromzahl bei der Beurteilung der Kohlenwasserstoffe kann also nicht hoch bemessen werden.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich diese gereinigten Produkte selber nicht, die Schwefelsäure bleibt bei einigen ebenfalls völlig farblos, wird aber von anderen hellgelb gefärbt und wird bei längerem Stehen nicht wesentlich dunkler. Alle die Einzelheiten der Reinigung und der dann folgenden Destillation, die sich bei den einzelnen Fraktionen immer wiederholen, hier anzuführen, würde zu weit führen. Wir geben die erhaltenen Resultate daher in der folgenden Tabelle summarisch zusammengestellt wieder. Erwähnt sei noch Folgendes: Das spez. Gewicht der einzelnen Fraktionen steigt nach der Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  infolge der Entstehung von polymerisierten Produkten etwas an. Nach der Abtrennung dieser Produkte durch Destillation ist es dann, wie zu erwarten war, niedriger als das der ursprünglichen Fraktion.

Zum Vergleich seien hier die spez. Gewichte, die Markownikow für Benzine aus russischem Petroleum (Halbinsel Apacheron) fand, angegeben<sup>1)</sup>:

30—60°	$D_{15} = 0.6749$
60—100°	$D_{15} = 0.7290$
100—125°	$D_{15} = 0.7519$

Zum Vergleich mit den gefundenen Analysenzahlen seien hier die folgenden theoretischen Werte für die vor allem in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe angeführt:

$\text{C}_5\text{H}_{12} = 83.3\%$	C	16.7%	H
$\text{C}_6\text{H}_{14} = 83.7\%$	»	16.3	»
$\text{C}_n\text{H}_{2n} = 85.7\%$	»	14.3	»
Toluol = 91.3	»	8.7	»

Eine Mischung aus 90 % Naphthenen und 10 % Benzol würde folgende Zahlen geben:

$$86.35\% \text{ C, } 13.64\% \text{ H.}$$

Aus dieser Tabelle, insbesondere aus den Analysenzahlen und den zugehörigen spez. Gewichten ergibt sich Folgendes: Die leichten Benzine der ersten Fraktion 20—60° sind offenbar gesättigte Kohlen-

<sup>1)</sup> Die Zahlen sind aus der Tabelle (A. 301, S. 171) unter Berücksichtigung der einzelnen Mengen der erhaltenen Fraktionen berechnet.

Siedegrenze	Menge in g		Spezifisches Gewicht		Bromzahl		Analyse nach der Reinigung mit $AlCl_3$	Ver- brennungs- wärme nach der Reinigung mit $AlCl_3$
	vor	nach	vor	nach	vor	nach		
	der Reinigung mit $AlCl_3$		der Reinigung mit $AlCl_3$		der Reinigung mit $AlCl_3$			
Kohlenwasserstoffe aus Gasflammkohle (Zeche Lobberg).								
20—60°	195	100	$D_8 = 0.6583$	$D_8 = 0.6450$	110.0	32	83.1 16.58	10604, 10503 <sup>2)</sup>
60—100°	279	166	$D_{20} = 0.7200$	$D_{20} = 0.6990$	81.6	25	83.3 16.58	10 896 <sup>3)</sup>
100—125°	306	83	$D_{20} = 0.7694$	$D_{20} = 0.7588$	75.7	23	85.02 14.84	11 090
125—190°	749	488	$D_{20} = 0.8048$	$D_{20} = 0.7926$	54.2	37	86.67 13.12	11 110
über 190°	1529	455					86.90 13.18	
	1292 g = 80 % 455							
	837 g = 55 %							
Kohlenwasserstoffe aus Fettkohle (Flöz Albert).								
20—60°	78	40 <sup>1)</sup>	$D_8 = 0.6651$	$D_8 = 0.6460$	90.7	58.3	83.69 16.21	10 595 <sup>3)</sup>
60—100°	134	89	$D_{20} = 0.7180$	$D_{20} = 0.7151$	76.5	47.4	85.76 14.55	10 568 <sup>3)</sup>
100—125°	177	122	$D_{20} = 0.7873$	$D_{20} = 0.7880$	51.5	20.0	87.72 12.19	10 861
125—190°	82	80	$D_{20} = 0.8214$	$D_{20} = 0.8155$	33.2	5.0	87.83 12.31	10 820
über 190°	471	53 <sup>2)</sup>						
	384 g = 81.5 % 53							
	331 g = 70 %							

<sup>1)</sup> Die Zahlen dieser Spalte geben die Gesamtausbeute an gereinigten Produkten der entsprechenden Fraktion. Die aus höheren und tieferen Fraktionen nach der Reinigung mit  $AlCl_3$  durch Destillation abgetrennten Mengen sind jeweils mit den Fraktionen ihnen entsprechender Siedegrenze zusammengezählt.

<sup>2)</sup> Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß sie nicht alle die durch Polymerisation mittels  $AlCl_3$  entstandenen schweren Öle enthalten. Ein Teil der entstehenden roten Öle wurde nicht aufgearbeitet und ist daher in diesen Zahlen nicht enthalten. Bei konsequenter Aufarbeitung dieser Produkte ist, wie oben erwähnt, der Verlust durch die Behandlung mit  $AlCl_3$  sehr viel kleiner und die Ausbeutezahlen kommen statt auf 80 last auf 100 %.

<sup>3)</sup> Die Werte machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit. Die Abmessung dieser leicht verdunstenden Flüssigkeiten für die Bestimmung in der Berthelotschen Bombe geschah mit der Pipette. Die auf 8° abgekühlten Flüssigkeiten wurden so rasch eingefüllt und die Bombe dann möglichst schnell verschlossen.

wasserstoffe der Paraffinreihe, vermutlich Pentane oder Hexane<sup>1)</sup>. Das spez. Gewicht stimmt der Größenordnung nach durchaus damit überein, und der hohe Wasserstoffgehalt läßt darüber keinen Zweifel. Bei der Titration mit Brom kann danach wohl überwiegend nur Substitution vorliegen. Die Fraktion 60—100° besteht der Analyse nach wohl vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Naphthenreihe, denen bei der Gasflammkohle noch solche der Paraffinreihe beigemischt sind. Der typische Vertreter der niedrig siedenden Kohlendestillate des gewöhnlichen Teers: das Benzol, fehlt jedenfalls, wie aus diesen Zahlen und den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, in den Produkten der Tieftemperatur-Verkokung so gut wie ganz. Das Benzol hätte sich gerade in der Fraktion 60—100° anreichern müssen.

Über die Bestandteile der beiden folgenden Fraktionen, 100—125° und 125—190°, die bei diesen beiden Kohlen ihrer Zusammensetzung nach eine sehr weitgehende Übereinstimmung unter sich aufweisen, läßt sich an der Hand der gegebenen Zahlen nichts mit Sicherheit sagen. Da sich die Zusammensetzung den von der Formel  $C_{10}H_{16}$  verlangten Zahlen (C 88.2, H 11.8) nähert, bestand die Möglichkeit, daß es sich hier um Körper handelte, die der großen Gruppe von Terpen-Kohlenwasserstoffen zugehören. Andererseits bestand die Wahrscheinlichkeit, daß hier eine Mischung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen und Naphthenen vorlag, deren Kohlenstoffgehalt durch die Beimischung stark methylierter aromatischer Verbindungen heraufgedrückt war. Im letzteren Falle mußte es gelingen, wasserstoffreichere, spezifisch leichtere Stoffe aus dieser Fraktion durch weitere Reinigung anzureichern. Wir haben daher bei der Fraktion 125—190° aus Gasflammkohle der milden Reinigung mit  $AlCl_3$  noch eine kräftige Behandlung durch wiederholtes Schütteln mit rauchender Schwefelsäure angeschlossen. Es zeigte sich hierbei, daß, nachdem das Volumen auf etwa  $\frac{1}{3}$  zurückgegangen war, auch das spez. Gewicht von 0.7926 auf 0.7553 (bei 20°) gesunken war. Die Zusammensetzung hatte sich gleichzeitig damit von C 86.90 und H 13.18 auf C 85.10 und H 15.26 verschoben und näherte sich damit sehr den von gesättigten Paraffinen der Größenordnung  $C_{10}H_{22}$  verlangten Zahlen (C 84.5,

<sup>1)</sup> Bei der Vakuum-Destillation der Steinkohle haben bereits Jones und Wheeler Pentane und Hexane (aber kein Benzol) nachgewiesen. Aus einer Cannelkohle hat schon vor langer Zeit Schorlemmer (A. 125, 103) ähnliche Produkte erhalten. Daß aber ohne Anwendung des Vakuums und mit gewöhnlichen Humuskohlen Benzine erhalten werden können, war bisher nicht bekannt.

H 15.5)<sup>1)</sup>. Man kann also daraus schließen, daß man auch in dieser Fraktion, wenn man nur mit  $\text{AlCl}_3$  reinigt, eine Mischung von Paraffinen resp. Naphthenen mit höherem Wasserstoffgehalt neben wahrscheinlich komplizierteren aromatischen Verbindungen vor sich hat. Für die Anwesenheit der letzteren Produkte spricht auch das Verhalten dieser Fraktion gegen Nitriergemisch, das eine zähe braune Masse von vermutlich Nitrokörpern zur Abscheidung bringt. Das mit rauchender Schwefelsäure gereinigte Produkt ist ebenfalls ein wasserhelles Öl mit schwach bläulicher Fluoreszenz. Es destilliert wie das Ausgangsmaterial von 125—190° und zeigt deutlich reinen Petroleumgeruch. Konzentrierte Schwefelsäure wird schwach gelblich gefärbt, während das Öl selber farblos bleibt. 15-prozentige rauchende Schwefelsäure reagiert noch unter schwacher Wärmeentwicklung und färbt sich tief rot unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ , ein Zeichen, daß die Reinigung trotz der Bromzahl Null immer noch weiter getrieben werden kann, aber auf Kosten bereits gesättigter, aber noch leichter veränderlicher Produkte.

#### Prüfung der Fraktion 60—100° auf Benzol.

Wie aus den gefundenen Analysenzahlen und den spez. Gewichten hervorgeht, kann der Gehalt der Fraktion 60—100°, in der sich das Benzol hätte anreichern müssen, an Benzol nur gering sein. Die Zahlen liegen bei dem Produkt aus Gasflammkohle zwischen den Werten für gesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und zwischen dem von der Naphthen-Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  verlangten Werte. Bei den Destillaten aus Fettkohle stimmen die Analysenzahlen scharf auf die Naphthenformel. Ein Gehalt von nur 10% Benzol macht in der Analyse schon in Kohlenstoff und Wasserstoff eine Differenz von 0.7% (siehe Tabelle), hätte sich also schon in der Analyse zu erkennen geben müssen. Wir haben trotzdem noch einige Versuche gemacht, um uns über den Gehalt an Benzol zu unterrichten und zwar wurden geprüft die beiden mit  $\text{AlCl}_3$  gereinigten Fraktionen 60—100° aus Fettkohle und aus Gasflammkohle und ferner die mit flüssiger schwefliger Säure aus der Fraktion 60—100° der Mindenerkohle abgeschiedenen ungesättigten Bestandteile, in denen sich die aromatischen Körper nach den bisher vorliegenden Erfahrungen vorfinden mußten. Nur in dieser letzteren Fraktion fiel die Probe po-

<sup>1)</sup> Interessant ist bei diesem gereinigten Produkt die Bromzahl, die, wenn die Behandlung im Dunkeln vorgenommen wird, gleich Null ist, aber schon nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen am Tageslicht = 7 ist.

sitiv aus. Wir haben hier den Nachweis durch Ausfrieren geführt: 100 ccm dieser »ungesättigten« mit schwefliger Säure abgetrennten Bestandteile der Fraktion, 60—100° aus Mindener Kohle werden auf —100° abgekühlt. Das Öl fängt bei dieser Temperatur an dicker zu werden. Gleichzeitig beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die bei etwa —60° wieder in Lösung gehen. Man läßt etwa ½ Stde. bei —100° stehen und bringt die Krystalle dadurch zum Absitzen. Dann wird durch Eintauchen in flüssige Luft der mit Krystallen gefüllte untere Teil des Gefäßinhalts zum Erstarren gebracht und das überstehende Öl (75 ccm) abgegossen. Die aufgetaute Krystallmasse hat jetzt das spez. Gewicht  $D_{20} = 0.7535$ , während vorher das spez. Gewicht  $D_{20} = 0.7500$  war. Sie wird dann im Reagenrohr nochmal eine halbe Stunde bei —90° aufbewahrt, und dann wird durch ein dickwandiges Capillarrohr (Thermometerrohr), dessen Mündung mit Filtrierpapier verbunden ist, die Flüssigkeit vorsichtig von den Krystallen fortgesogen. Es gelingt so ganz gut, Flüssigkeit und Krystalle bei der tiefen Temperatur zu trennen. Die zurückbleibenden Krystalle geben beim Auftauen 1.2 ccm fast wasserhelles Öl, das deutlich nach Benzol riecht. In Kältemischung erstarrt es sehr bald zu schönen Krystallen, in Eis ebenfalls, allerdings wohl infolge noch beigemischter Benzinmengen schwieriger.

Um uns von der Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit des angewandten Verfahrens zu überzeugen, haben wir eine Mischung von 90 ccm Ligroin ( $D_{20} = 0.7300$ ) und 10 ccm Benzol in genau gleicher Weise behandelt. Daraus wurden 11 ccm in Kältemischung erstarrendes Öl gewonnen. Diese Flüssigkeit hatte das spez. Gew. 0.8117, bestand also zu etwa 50% aus Benzol, so daß also die Hälfte des angewandten Benzols auf diese Weise wiedergewonnen wurde.

Legt man diese Erfahrung für die Bewertung des obigen, bei der Mindener Kohle erhaltenen Resultates zugrunde, so kann man daraus schließen, daß in der angewandten Fraktion der »ungesättigten« Anteile wahrscheinlich nicht mehr als etwa 3% Benzol enthalten waren. Bedenkt man ferner, daß dieser Teil nur etwa die Hälfte der gesamten Fraktion 60—100° bedeutet und der andere mit schwefliger Säure abgetrennte gesättigte Anteil kein oder nur sehr viel weniger Benzol enthalten konnte, so kann wohl mit Sicherheit gesagt werden, daß der Gehalt an Benzol 3% jedenfalls nicht übersteigt. Bei der Fettkohle und Gasflammkohle dienen für die Prüfung auf Benzol die mit  $AlCl_3$  gereinigten Fraktionen. Wir haben uns auch hier nicht des üblichen Benzol-Nachweises, der mit Salpetersäure Nitro-benzol erzeugt und dann das Benzol in Form von Anilin nachweist, bedient, da wir es vermeiden wollten, daß durch die Salpetersäure infolge

Fortoxydation von Wasserstoffatomen aus wasserstoffreicheren Verbindungen erst Benzol erzeugt würde. Wir haben daher auch hier ein Verfahren gewählt, das Benzol als Substanz heraus zu isolieren gestattet und uns nach dem Vorgang Markownikows<sup>1)</sup> des Triphenylmethans bedient. Ein Kontrollversuch zeigte, daß sich aus Ligroin, dem etwas Benzol beigemischt war, das Benzol sehr gut wiedergewinnen läßt. Man löst Triphenylmethan in dem benzolhaltigen Ligroin auf, bewahrt es einige Stunden im Eisschrank, saugt die Krystalle schnell ab und erkennt gleich an deren Neigung, schnell zu verwittern, die Anwesenheit von Benzol. Die Krystalle werden dann mit Wasserdampf kurz destilliert, wobei das Benzol sich sofort in der Vorlage sammelt. 10 g Triphenylmethan liefern aus einer 10-prozentigen Lösung von Benzol in Ligroin auf diese Weise etwa 3 ccm Benzol.

Bei den Versuchen mit den gereinigten Fraktionen 60—100° aus Fettkohle und Gasflammkohle wurde auf diese Weise überhaupt kein Benzol erhalten. Sollte wirklich das Benzol durch die Reinigung mit  $\text{AlCl}_3$  aus den ursprünglichen Fraktionen entfernt worden sein (der bei der Reinigung mit  $\text{AlCl}_3$  beschriebene Kontrollversuch spricht dagegen), so kann immerhin, wie aus dem Vergleich der spez. Gewichte der Fraktionen 60—100° vor der Reinigung und nach der Reinigung hervorgeht, der Gehalt an Benzol nur recht gering, etwa von der Größenordnung wie bei der Mindener Kohle gewesen sein.

#### Kältebeständigkeit der einzelnen Fraktionen.

Da die Kältebeständigkeit der erhaltenen Produkte aus praktischen Gründen von hohem Interesse war, haben wir darüber noch Versuche gemacht und lassen die Angaben hier folgen. Die Ähnlichkeit mit den Petroleum-Produkten ist auch hier, wie zu erwarten war, recht groß. Im allgemeinen beginnen die Flüssigkeiten durch geringe Krystallausscheidungen zunächst sich mehr oder minder milchig zu trüben, bleiben aber noch leicht beweglich. Bei tieferer Temperatur werden sie dicker bezw. erstarren.

In der folgenden Tabelle sind die Punkte, bei denen die erste Trübung auftritt, resp. bei steigender Temperatur die letzte Trübung wieder verschwindet, angenähert angegeben; weiter ist der Punkt verzeichnet, bei dem die Produkte viskos werden und dickliche bis sirupöse Konsistenz annehmen.

<sup>1)</sup> A. 301, 164.

Fraktion	bleibt unverändert bis	wird dicklich bis sirupös bei	in flüssiger Luft	
20—60°	— 95° — 135°	— 140° — 160°	sirupös »	Fettkohle (Flöz Albert) Gasflammkohle (Zeche Lohberg)
60—100°	— 80° — 90°	— 115° — 120°	erstarrt »	Fettkohle (Flöz Albert) Gasflammkohle (Zeche Lohberg)
100—125°	— 60° — 90°	— 115° —	» »	Fettkohle (Flöz Albert) Gasflammkohle (Zeche Lohberg)
125—190°	— 75° — 75°	— 85° — 85°	» »	Fettkohle (Flöz Albert) Gasflammkohle (Zeche Lohberg)

Zum Vergleich sei hier angegeben, daß der Petroläther (Kahlbaum) des Laboratoriums schon von  $-65^{\circ}$  ab sehr starke Krystallausscheidung zeigt, bei etwa  $-110^{\circ}$  aufhört dünnflüssig zu sein und gegen  $130-40^{\circ}$  zäh sirupös wird.

Ligroin wurde bei  $-110^{\circ}$  zäh und war mit festen Ausscheidungen durchsetzt.

#### Zusammenfassung.

Der Nachweis wird geführt, daß bei der Tieftemperatur-Verkokung Benzol entweder garnicht, oder nur in ganz verschwindender Menge entsteht. Benzine (Petroläther, Leicht- und Schwerbenzin) treten an seine Stelle. Damit wird die Möglichkeit erschlossen, Erdöl-Kohlenwasserstoffe in großem Maßstabe aus der Kohle zu gewinnen, da der Tieftemperaturteer technisch in großen Mengen gewinnbar ist, während der Vakuumteer, der damit sehr weitgehend übereinstimmende Produkte liefert, bisher nur im Laboratoriumsmaßstabe dargestellt werden konnte. Die gewonnenen Benzine werden in einer vereinfachten Weise gereinigt und in großen Zügen charakterisiert.

Mülheim a. Ruhr, im April 1917.