

**110. F. Schütz, W. Buschmann und H. Wissebach:**  
**Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Broche: »Über den aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg gewonnenen Urteer, insbesondere seinen Gehalt an Benzol, Carbonsäure und Aceton«.**

(Eingegangen am 5. Februar 1924.)

Die vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von H. Broche<sup>1)</sup> veranlaßt uns, zu seinen Bemerkungen Stellung zu nehmen. Broche sagt, daß seine Untersuchung zu dem Zwecke unternommen wurde, die Widersprüche zu klären, die zwischen den früheren Mitteilungen von F. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> und den von uns<sup>3)</sup> in diesen »Berichten« veröffentlichten Untersuchungsergebnissen des Urteers aus Steinkohle bestehen. Broche beschränkt sich darauf, die Richtigkeit unserer früheren Angaben über das Vorkommen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzol, und ferner von Carbonsäure und Aceton in den Produkten der Tieftemperatur-Verkokung der Steinkohle zu bezweifeln, während er an unseren übrigen Ergebnissen bis jetzt noch keine Kritik geübt hat.

Wir haben Broche seinerzeit auf seine Bitte hin die von uns verschwelten Kohlen zur Verfügung gestellt und gehofft, daß er zwecks Anstellung eines Vergleichs die gleichen Produkte wählen würde, die wir damals untersucht haben. Da dies aber hinsichtlich der Prüfung auf Benzol und Aceton leider nicht geschehen ist — Broche hat das Teer- und Gasbenzin vor Beginn der Prüfung miteinander vermischt —, so konnte seine Untersuchung ihren Zweck bedauerlicherweise nicht voll erreichen.

Aus unseren früheren und späteren Veröffentlichungen<sup>4)</sup> geht klar hervor, daß sich unsere Untersuchungen auf die Zusammensetzung der Teerbenzine bezogen, d. h. auf diejenigen Leichtöle, welche man z. B. beim Entwässern des Urteers erhält<sup>5)</sup>. Es ist daselbst ausdrücklich darauf hingewiesen worden, daß das aus dem Schwelgas gewinnbare Leichtöl, das sogenannte Gasbenzin, uns damals noch nicht zur Verfügung stand. Demgemäß konnten wir damals auch noch nicht beurteilen, in welchem Verhältnis die Ausbeuten an diesen Erzeugnissen zueinander stehen. Daß die

<sup>1)</sup> B. 56, 1787 [1923].      <sup>2)</sup> Abh. Kohle, Bd. 1—3 [1915—18].

<sup>3)</sup> B. 56, 162, 869, 1091 und 1967 [1923], 57, 421 [1924].

<sup>4)</sup> B 56, 1092 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 140 [1923]; Brennstoff und Wärme-wirtschaft 5, 145 [1923].

<sup>5)</sup> F. Frank und H. Arnold, Z. Ang. 36, 217 [1923], bringen in ihrer Abhandlung »Zur Frage der Zusammensetzung des Urteer-Benzins« ebenfalls zum Ausdruck, daß sich unsere Mitteilungen auf die Zusammensetzung des »Teerbenzins« beziehen.

Gasbenzine zumindest in quantitativer Beziehung eine andere Zusammensetzung haben wie die Teerbenzine, geht ohne weiteres aus den Unterschieden in den Dichten hervor. Angaben über die spez. Gewichte der untersuchten Teerbenzin-Fractionen, die Broche vermißt, findet er in unserer ersten Mitteilung<sup>6)</sup>, ausführlicher in einer demnächst erscheinenden Dissertation von Hrn. Erich Koch. Die Dichten des Gemisches von Teer- und Gasbenzin gehen aus unserer IV. Abhandlung hervor<sup>7)</sup>.

Wir haben unsere Untersuchungen aus verschiedenen Gründen noch nicht auf die Gasbenzine ausgedehnt. Anfänglich standen sie uns, wie schon gesagt wurde, noch nicht zur Verfügung; sodann konnten sie möglicherweise Bestandteile des Waschöles enthalten, die uns eine Entscheidung bezüglich des Vorkommens von aromatischen Verbindungen im Urteer sehr erschweren mußte. Nachdem die Gasbenzine späterhin im Betriebe unserer Versuchsanlage im größeren Maßstabe gewonnen wurden, stellten wir dieselben Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer in Marburg zur Verfügung, der im Einverständnis mit uns eine eingehende Untersuchung dieser Produkte durchführen wollte, eine Arbeit, die zu sehr aus dem Rahmen unserer Tätigkeit fallen mußte.

Im Betriebe unserer Schwel-Anlage verhält sich die Menge des Gasbenzins zu derjenigen des Teerbenzins wie 3.4:1. Wie aus der Brocheschen Mitteilung hervorgeht, fallen beim Arbeiten mit der bekannten Fischer-Gluudschen Drehtrommel diese Erzeugnisse dagegen in einem wesentlich anderen Mengenverhältnis an, nämlich in dem Verhältnis 0.4:1 resp. 0.5:1. Die verschiedenartige Wirkungsweise der Kondensationsanlagen bedingt also in quantitativer Hinsicht einen großen Unterschied; es ist deshalb nicht verwunderlich, daß auch Unterschiede in der qualitativen Zusammensetzung bestehen werden<sup>8)</sup>. Sodann verschieben sich die Verhältnisse noch weiterhin dadurch, daß Broche die bis 200° siedenden Gemische noch als »Benzin« betrachtet, während wir diese Bezeichnung nur für die bis 150° destillierenden Leichtöle anwendeten. Broche gibt leider nicht an, wie viel seines Produktes bis 150° siedet. Wenn er den Aceton- resp. Benzol-Gehalt auf die von uns untersuchten Gemische beziehen würde, so käme er zweifellos zu ganz anderen Ergebnissen.

Daß die Teerbenzine an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffreicher sind als die Gasbenzine, hat schon H. Arnold<sup>9)</sup> gezeigt. Unsere Teerbenzine hatten ein spez. Gew. von 0.826 (20°), 13% siedeten von 28—75°, der Rest bis 150°. Über den Gehalt dieses Gemisches an Benzol, Toluol und Xylole haben wir keine zahlenmäßigen Angaben gemacht. Wir beschränkten uns vielmehr darauf, den Benzol-, Toluol- und Xylol-Gehalt in einigen, innerhalb enger Grenzen siedenden Fractionen zu bestimmen, was wir für leichter durchführbar hielten. Im Hinblick auf die Unsicherheiten, die mit der Bestimmung einzelner Individuen durch Extraktion mit Lösungsmitteln aus solchen komplexen Gemischen zweifellos verbunden sind, zogen wir es vor, die betr. Stoffe entweder in chemisch reinem Zustande zu isolieren, oder aber in wohlbekannte Derivate umzuwandeln, wobei wir aus den unter günstigen oder ähnlichen Umständen erzielbaren Ausbeuten einen Anhaltspunkt für den Gehalt unseres Gemisches an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu gewinnen suchten.

Während uns, begünstigt durch die offenbar stark auswählende Wirkungsweise unserer Kondensationseinrichtung, eine weitgehende Anreicherung des Benzols und seiner Homologen durch sorgfältige fraktionierte Destillation ohne weiteres gelang, konnte Broche das Benzol erst nach der Extraktion der von 70—90° siedenden Gesamtbenzin-Fraktion mit Anilin in fester Form abscheiden. Hätte er, um sich über den Charakter des Urteer-

<sup>6)</sup> B. 56, 165 [1923].

<sup>7)</sup> B. 57, 421 [1924].

<sup>8)</sup> vergl. hierzu auch Abh. Kohle 2, 319 [1917].

<sup>9)</sup> Z. Ang. 36, 266, 545 [1923].

Benzins eingehender zu unterrichten, seine Untersuchung auf das Vorkommen von Toluol, Xylol und höheren Homologen ausgedehnt, so wäre ihm sicherlich aufgefallen, daß diese Verbindungen in mehrfach größeren Mengen vorkommen als das Benzol.

H. Broche übersieht, ebenso wie F. Fischer, vollkommen den Zweck, den wir mit unseren Veröffentlichungen verfolgten. Wir wollten lediglich zeigen, daß die Urteeröle, insbesondere ihre tiefsiedenden Anteile, die Teerbenzine, neben relativ wenig gesättigten, benzin-ähnlichen Kohlenwasserstoffen einen hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen der verschiedensten homologen Reihen, und von 75° Siedepunkt an auch beträchtliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten. Dies trifft auch auf das Gemisch von Gas- und Teerbenzin zu, in welchem wir kürzlich die Menge der gesättigten, benzin-ähnlichen Kohlenwasserstoffe zu etwa 25% bestimmt haben. Auf diesen Umstand ist u. E. vor dem Erscheinen unserer Arbeiten noch nicht mit der notwendigen Deutlichkeit hingewiesen worden. Man konnte vielmehr versucht sein, zu glauben, daß es sich hier um Gemische handelt, die mit den natürlich vorkommenden Benzinen vergleichbar seien, welche bekanntlich zum großen Teil aus gesättigten Verbindungen bestehen<sup>10)</sup>. Wenn wir auch gezeigt haben, daß der Urteer viele Verbindungen enthält, die im normalen Kokerei-Teer vorkommen, so haben wir doch nirgends zum Ausdruck gebracht, daß die Urteer-Leichtöle mit dem Rohbenzol vergleichbar seien. Wir glauben, daß man auch schon vor dem Erscheinen der Brocheschen Arbeit allgemein von der Unähnlichkeit dieser Produkte überzeugt war.

Der gleiche Umstand, der Broche den Nachweis des Benzols unnötigerweise erschwert hat, ist ihm auch bei der Prüfung auf das Aceton hinderlich gewesen. Wir haben gelegentlich einer Nachprüfung die früheren Befunde betr. des Aceton-Gehaltes unserer von 28—75° siedenden Teerbenzin-Fraktion in vollem Umfange bestätigt; er beläuft sich auf 14%. Broche bestreitet die Richtigkeit dieser Angabe; er konnte das Aceton überhaupt nicht nachweisen, geschweige denn isolieren. Wie wir später feststellten, enthält unser Gasbenzin fast kein Aceton, da es vermöge seiner großen Löslichkeit so gut wie völlig in die öligen und wäßrigen Kondensate eingeht. Broche hätte, wie oben ausgeführt wurde, nur einen kleinen Teil seines »Benzins« auf Aceton untersuchen müssen, wenn er an der Richtigkeit unserer Mitteilungen Kritik üben wollte. Dies war ihm aber leider nicht möglich, da er aus 89 kg Kohle in zwei Versuchsreihen nur 775 g bis 200° siedende Erzeugnisse erhielt. Wie viel davon bis 150° oder 75° siedet, und welcher Anteil davon auf sein Teerbenzin sich bezieht, gibt er nicht an. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß zur Bestimmung von einzelnen Individuen in derartig komplizierten Gemischen wesentlich größere Mengen von Ausgangsmaterial notwendig sind. Den Beweis für die Richtigkeit dieses Grundsatzes, den sowohl Fischer wie Broche nicht gelten lassen wollen, hat also Broche durch seine erwähnte Arbeit von neuem geliefert.

<sup>10)</sup> V. v. Richters Organ. Chem., XI. Aufl., Bd. 1, S. 92; Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., II. Aufl., 1. Bd., 1. Tl., S. 185; F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem., 4. Bd., S. 641 und 688—689 [1916]; D. Holde, Unterss. d. Kohlenwasserstoff-Ole und Fette, V. Aufl., S. 161 [1918].

Während die von uns untersuchten Fraktionen beim Durchschütteln mit Bisulfittlösung unter Erwärmung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei der bekannten additionellen Verbindung erstarrten, gelang es Broche nicht einmal, das Semi-carbazon des Acetons zu isolieren. Es leuchtet ein, daß er unter solch ungünstigen Verhältnissen die normalen Begleiter des Acetons ebenfalls übersehen hat, die wir in namhaften Mengen, zum Teil in chemisch reinem Zustande, aus dem Urteer-Benzin gewonnen haben, z. B. den Acetaldehyd, das Methyl-äthyl-keton und das Acetonitril.

Um die Zweifel über die Bildung des Acetons bei der Urteer-Gewinnung endgültig zu zerstreuen, sei mitgeteilt, daß Hr. Dr. H. Lange gelegentlich eines Großversuches rund 30 kg reines Aceton aus 120 cbm Schwelwasser gewonnen hat, und zwar ausschließlich durch Destillation und Konzentration der Vorläufe. Wenn also auch Hr. Broche das Aceton bei seinen Versuchen nicht bemerkt hat, so ändert dieser Umstand an dem Vorkommen des Acetons unter den Erzeugnissen der Verschmelzung der Steinkohle nichts. Die Argumente, die er dennoch für seine Existenz ins Feld führt, können wir nicht gelten lassen.

Ebenso müssen wir trotz des abweichenden Befundes von Broche an der Richtigkeit der früheren Angaben des Carbonsäure-Gehaltes im technischen Urteer festhalten, er beläuft sich auf etwa 1.3%. Wie im vergangenen Jahre mitgeteilt wurde, haben wir den Phenol-Gehalt auch bei einem in der Fischer-Gluudschen Trommel gewonnenen Urteer bestimmt und festgestellt, daß er sich ebenfalls auf mindestens 1% beläuft. Mit oberflächlichen Schätzungen, wie Broche meint, haben wir uns nicht befaßt. Broche findet jetzt 0.16% Phenol, also immerhin fast 3-mal soviel, wie Fischer früher mit Hilfe einer verfeinerten Methode beobachtet hat, wobei man sich darüber klar sein muß, daß dieser Urteer ganz gewiß nicht »überhitzt« worden ist, da er von geübter Hand in der Original-Apparatur erzeugt wurde. Dieser Urteer enthält also immerhin fast ebensoviel Phenol wie nach Fischers Angaben der Kokerei-Teer des Ruhrbezirks. Wenn man berücksichtigt, daß die Urteer-Ausbeute etwa 3-mal so groß ist wie die Ausbeute an Kokerei-Teer, so hat nunmehr auch Broche damit gezeigt, daß man durch Verschwelen der Kohle wesentlich größere Mengen von Phenol erhalten kann als bei ihrer Verkokung. Hierbei muß jedoch bemerkt werden, daß die zum Schwelen geeigneten Kohlen (Gasflammkohlen) sich von den Kokskohlen (Fettkohlen) unterscheiden. Von dieser Erkenntnis ausgehend, haben wir schon vor längerer Zeit mit der Gewinnung von Phenol neben Trikesol im technischen Maßstabe begonnen.

Zur Erklärung unserer »abnormen« Befunde, mit denen wir nach F. Fischers Meinung »alleinstehen«, kommt also nach seiner Ansicht nur eine Überhitzung des Schwelofens in Frage. Er glaubt sogar annehmen zu müssen, daß wir unseren Versuch zur Messung der Schweltemperatur mit Hilfe von Bleichlorid (Schmp. 480°) damals möglicherweise unter Einhaltung niedrigerer Temperaturen als sonst gewöhnlich ausgeführt hätten. Er bezweifelt fernerhin die Richtigkeit und Zuverlässigkeit unserer Temperaturmessungen, die sich über eine lange Betriebsdauer erstrecken. Demgegenüber sei festgestellt, daß diese Vermutungen ganz unbegründet sind, und daß F. Fischer für ihre Haltbarkeit trotz seiner vielfachen Einwendungen bis heute noch keinen gültigen Beweis erbracht hat.

Organ. Laborat. d. Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G. Abt. Schalke, Abt. Verfahren, Gelsenkirchen.