

111. F. Schütz: Bemerkungen zu der Abhandlung von F. Fischer: »Über die Beziehungen zwischen Urteer, Kokereiteer und Erdöl etc.«.

(Eingegangen am 5. Februar 1924.)

Im verflorbenen Jahr hat F. Fischer¹⁾ erneut an den von mir und meinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten »Zur Kenntnis des Urteers« Kritik geübt. Während er bei seiner ersten Entgegnung²⁾ sich auf den Standpunkt stellte, die Richtigkeit unserer Untersuchungen nicht zu bezweifeln, hat er neuerdings offenbar diesen Boden verlassen, wobei er sich auf eine Arbeit von H. Broche³⁾ stützt. Mit dieser Abhandlung habe ich mich in Gemeinschaft mit W. Buschmann und H. Wissebach in der voranstehenden Mitteilung bereits befaßt und gezeigt, daß die Brochesche Arbeit, wenn sie als kritische Nachprüfung unserer Veröffentlichungen Geltung haben soll, ihren Zweck verfehlt hat. Ich brauche auf den Inhalt dieser Abhandlung hier um so weniger einzugehen, als sie für meine folgenden Ausführungen nur von untergeordneter Bedeutung ist; denn die darin kritisierten Befunde beziehen sich nur auf einen verschwindend kleinen Anteil des Urteers. Sie läßt fernerhin die große Mehrzahl unserer früheren Ergebnisse unerörtert.

Die zwischen Hrn. F. Fischer und mir bestehende Meinungsverschiedenheit betrifft, wie er in der fraglichen Abhandlung eingangs richtig betont, in der Hauptsache eine Auffassungsfrage, sie ist erst in zweiter Linie ein sachlicher Streit. Fischer hält nach wie vor an seiner Ansicht fest, daß der Urteer als eine Art von Rohpetroleum zu gelten habe. Er schränkt allerdings diesen Vergleich von vornherein dadurch stark ein, daß er ihn nur hinsichtlich der Neutralöle des Urteers anwendet, wobei also rund die Hälfte desselben, die Phenole, außerhalb des Vergleiches bleibt. In Anbetracht der grundverschiedenen Zusammensetzung der Erdöle ist es zweifellos gegeben, einen solchen Vergleich noch weiter stark einzuschränken und ihn nur für besondere Erdöle in Anwendung zu bringen.

In Anlehnung an die Produkte, die bei der Aufarbeitung des Erdöles anfallen, bezeichnet F. Fischer die ersten Destillate des Steinkohlen-Urteers bis zum Sdp. 200° als »Benzine«, die nächste Fraktion des Kohlenwasserstoff-Anteils bis etwa Sdp. 300° als »Leuchtöl-Fraktion« (zuweilen findet man auch in den »Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle« den aus der Industrie des Braunkohlenteers übernommenen Namen »Solaröl« hierfür), während der über 300° siedende Rest, sofern er durch schonende Destillation gewonnen ist, als »Schmieröl-Fraktion« gekennzeichnet wird. In weiterer Ausgestaltung dieses Schemas, besonders bei der Unterteilung der ersten Destillate, gebraucht F. Fischer sinngemäß die gleichfalls aus der Erdöl-Industrie entlehnten Bezeichnungen »Petroläther, Ligroin, Leicht- und Schwerbenzin«.

Wenn man verschiedene Produkte miteinander vergleichen will, so sollte man m. E. ihre chemische Zusammensetzung in den Vordergrund stellen. Daß dies auch innerhalb des Gebietes der Erdöle sehr zweckmäßig sein kann, wo man heute noch vielfach die Erzeugnisse nach äußerlichen Gesichtspunkten (Dichte, Siedepunkt, Flammpunkt, Zähigkeit, Farbe und Geruch) kennzeichnet, hat zuerst Krämer betont. Eine besonders treffende Illustration hierzu findet sich in dem Vortrag von L. Edleau⁴⁾,

¹⁾ B. 56, 1791 [1923].

²⁾ B. 56, 601 [1923].

³⁾ B. 56, 1787 [1923].

⁴⁾ Z. Ang. 36, 573 [1923].

aus welchem hervorgeht, daß bei weitgehender äußerlicher Übereinstimmung zweier Erdöle ihre wichtigste praktische Eigenschaft, nämlich ihre Brennfähigkeit, grundverschieden sein kann.

Nun weisen leider unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung vieler Arten von Erdölen trotz eingehender Untersuchungen zahlreicher Forscher heute noch manche Lücken auf. Dies gilt naturgemäß in noch höherem Maße von der chemischen Natur der Urteeröle. Wenn auch die äußerliche Übereinstimmung zwischen manchen Destillaten des Urteers und denjenigen mancher Erdöle eine sehr weitgehende ist, wie F. Fischer gezeigt hat, so muß man doch auch den neueren Ergebnissen der Untersuchung einiger Urteere Rechnung tragen, die sich mehr mit den Inhaltsstoffen derselben befassen. In erster Linie aber mußte F. Fischer die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen in Erwägung ziehen, die meiner Meinung nach einen solchen Vergleich nicht zu rechtfertigen vermögen.

Faßt man die in den »Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle« niedergelegten Ergebnisse der Urteer-Untersuchung hinsichtlich ihrer chemischen Seite kurz zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: Die Leichtöle (»Benzine«) enthalten nach F. Fischer und Gluuds Resultaten⁵⁾ bis 60° Sdp. auf Grund ihrer Dichte und elementaren Zusammensetzung vorwiegend Pentane und Hexane, von 60—100° vorwiegend Naphthene und nebenher Paraffine; Benzol ist überhaupt nicht vorhanden oder tritt sehr stark zurück. Die Frage der Zusammensetzung der anschließenden, von 100—125° resp. 125—190° siedenden Gemische, die auf Grund der Elementaranalyse Terpene oder Gemische von Paraffinen, Naphthenen und stark methylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen sein könnten, wird offen gelassen. In der Benzin-Fraktion beträgt jedoch der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen nur etwa 10%⁶⁾. In der anschließenden, von 200—300° siedenden Leuchtöl-Fraktion haben dieselben einen Gehalt von 7.7% Paraffinen festgestellt, der jedoch in Anbetracht der Arbeitsverluste ein Minimum vorstellt. Bezieht man ihn auf den gesamten Urteer, so schmilzt er auf 1—1½% zusammen. Die Verfasser weisen aber an der gleichen Stelle darauf hin, daß die Leuchtöl-Fraktion des gebräuchlichen amerikanischen Erdöles im wesentlichen aus flüssigen Paraffinen besteht. In der über 300° siedenden »Schmieröl-Fraktion« beläuft sich der Paraffin-Gehalt wie im Benzin auf etwa 10%.

Sieht man von feineren Unterschieden ab, so stimmen im großen und ganzen die Ergebnisse, die früher und später von anderen Seiten mitgeteilt wurden, mit den Resultaten des Mülheimer Instituts durchaus überein.

Nur bezüglich der Zusammensetzung der Benzine besteht einige Meinungsverschiedenheit, auf die ich hier kurz eingehen möchte. Hier liegen außer den Fischer-Gluud'schen Arbeiten noch solche von F. Frank und H. Arnold⁷⁾, sowie von H. Arnold allein⁸⁾ und die unsrigen vor⁹⁾, die durch die in diesem Jahre erschienene Abhandlung ergänzt werden. Während F. Fischer und Gluud in ziemlicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Frank und Arnold und den unsrigen den Gehalt der Benzine an gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht über 25% feststellten (Fischer und Gluud etwa 10%, Frank und Arnold etwa 20%), weichen demgegenüber die späteren Angaben von Arnold allein erheblich ab. Er findet neuerdings 70% gesättigte Kohlenwasserstoffe. Dies ist um

⁵⁾ Abh. Kohle 2, 315 [1917]. ⁶⁾ Abh. Kohle 3, 39 [1918].

⁷⁾ Z. Ang. 36, 217 [1923]. ⁸⁾ Z. Ang. 36, 266, 545 [1923].

⁹⁾ B. 56, 162, 869, 1091, 1967 [1923], 57, 421 [1924].

so überraschender, als Frank und Arnold in der ersten Veröffentlichung gemeinsam berichten, daß ihr Benzin, das im Großbetrieb der Thyssenschen Schwel-Anlage gewonnen wurde, nicht nach der bekannten Methode von L. Edeleanu mittels verflüssigten Schwefeldioxyds in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe getrennt werden kann. Wären in den von Arnold untersuchten Produkten tatsächlich soviel gesättigte, benzin-ähnliche Verbindungen enthalten gewesen, wie er später annimmt, so müßte sich doch wohl eine Trennung ohne Schwierigkeiten ermöglichen lassen. A. Pictet¹⁰⁾ gelang nach dieser Methode die Scheidung der Öle des Vakuum-Teers in gesättigte und ungesättigte Bestandteile im Verhältnis 1:2,3 offenbar mühelos. Daß die Edeleanusche Methode bei der Trennung der Urteer-Destillate aller Siedegrenzen versagt, deutet in Verbindung mit dem Verhalten dieser Öle gegen konz. Schwefelsäure darauf hin, daß dieselben in der Hauptsache aus ungesättigten, und in den höheren Fraktionen besonders aus aromatischen und ungesättigten Verbindungen sich zusammensetzen. Arnold weist übrigens auch, ebenso wie früher schon F. Fischer und Glud, darauf hin, daß die ziemlich hohen Jod- resp. Bromzahlen der Benzine mit einem derartig großen Gehalt an gesättigten Verbindungen nicht in Einklang zu bringen sind. Arnold glaubt indessen, dieser Tatsache keine größere Bedeutung beimessen zu müssen. Er findet den Gehalt der bis 100° siedenden Gasbenzine an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu 7%, bis zu 150° Sdp. zu 9,5%, also viel höher, als ihn Broche in dem Gemisch des Gas- und Teer-Benzins feststellte.

Da nun die unter dem Sammelnamen »Benzine« im allgemeinen verstandenen bis 150° oder 200° siedenden ersten Destillate der verschiedensten Erdöle in den allermeisten Fällen und zum weitaus größten Teil aus gesättigten Körpern bestehen (Paraffine und Naphthene)¹¹⁾, so scheint mir eine gleichlautende Bezeichnung für die Leichtöle des Tieftemperatur-Teers nicht am Platze zu sein. Wenn diese Öle auch infolge ihres Wasserstoff-Reichtums ein geringeres spez. Gew. besitzen als die Öle des Kokerei-Teers, und unstreitig von letzteren grundverschieden sind, so gleichen sie deshalb doch keineswegs den entsprechenden Erdöl-Destillaten. Ich kann F. Fischer nicht beistimmen, wenn er die Ansicht vertritt, daß ein Destillat trotz seines extrem hohen Gehaltes an ungesättigten Bestandteilen als »erdöl-ähnlich« zu bezeichnen ist. Ein solches Produkt hat m. E. vielleicht viel eher Ähnlichkeit mit einem sogenannten »Krack-Benzin«, also einem sekundären Umwandlungsprodukt höhersiedender Erdöl-Destillate.

Betrachtet man die von 200—300° siedende Fraktion der neutralen Urteeröle, von F. Fischer und Glud »Leuchtöl-Fraktion«, auch wohl »Solaröl« genannt, von Weißgerber und Moehrle¹²⁾ dagegen treffender als »Treiböl« bezeichnet, so herrscht auch über die Zusammensetzung dieses Intervalls ziemlich weitgehende Übereinstimmung wenigstens bezüglich der Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Ihr Gehalt bewegt sich innerhalb enger Grenzen, zwischen 10 und 16%. In dem im Mülheimer Institut erzeugten Produkt, bei dessen Herstellung eine Überhitzung doch wohl mit Sicherheit als ausgeschlossen angenommen werden

¹⁰⁾ A. ch. 9, 260.

¹¹⁾ vergl. D. H o l d e, Untersuchungen der Kohlenwasserstoff-Öle und Fette, V. Aufl., S. 161 [1918].

¹²⁾ Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923].

muß, wurde der Paraffin-Gehalt zu 7.7% bestimmt. Dagegen stellten Weißgerber und Moehrle in diesen Fraktionen nicht weniger als 50—66% aromatische und 17—30% ungesättigte Kohlenwasserstoffe fest, d. h. 80—84% nicht-paraffinische und naphthenische Bestandteile. Nach einer Mitteilung von E. Eichwald¹³⁾, der interessante und erfolgreiche Versuche zur Verdickung der neutralen Urteeröle mit Hilfe der Glümentladung gemacht hat, beträgt der Gehalt der von ihm benutzten, einem Thyssenschen Drehofen entstammenden Öle an ungesättigten, im wesentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen 58%^{13a)}.

In Übereinstimmung mit diesen Befunden steht auch die hohe Dichte dieser Leuchtöl-Fraktionen, die in dem Intervall 205—271° Sdp. nach Weißgerbers Mitteilungen von 0.904—0.953 (15°) stetig ansteigt. Demgegenüber hat ein normales Leuchtöl ein mittleres spez. Gew. von 0.795—0.804 (15°)¹⁴⁾ oder 0.791—0.820 (15°)¹⁵⁾.

Wenn ich auch ohne weiteres zugebe, daß in manchen über 200° siedenden Erdöl-Destillaten die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine bedeutende Rolle spielen, so findet sich doch nirgends eine Angabe darüber, daß es Erdöle gibt, die so gewaltige Mengen an aromatischen Verbindungen enthalten wie die Urteer-Neutralöle. Die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichsten Öle der Erde, die Borneo-Öle, weisen nicht mehr als 24—40% solcher Bestandteile auf¹⁶⁾. In fast allen anderen Erdölen (die amerikanischen und russischen machen allein schon 85—90% der Weltproduktion aus) spielen dagegen die aromatischen Verbindungen eine ganz untergeordnete Rolle. Selbst die rumänischen Öle enthalten nach Edeleanu (loc. cit.) nur 17—25% nicht paraffinische und naphthenische Inhaltsstoffe, die galizischen 4.4—7.3%. Man wird also wohl zu der Überzeugung kommen, daß ein Vergleich dieser Urteer-Neutralöle mit den Erdölen wiederum unpassend ist, selbst wenn man ihn auf irgend ein vereinzelt Vorkommen, das weit aus dem normalen Rahmen herausfällt, beschränken wollte.

Am dürtigsten sind unsere Kenntnisse von der Natur der über 300° siedenden Neutralöle, den von F. Fischer mit den »Schmierölen« in Parallele gesetzten Produkten des Urteers. Es mag sein, daß sich aus diesen Gemischen brauchbare Schmieröle gewinnen lassen, z. B. nach dem von E. Eichwald (loc. cit.) mitgeteilten Verfahren. Wenn es erlaubt ist, aus der Zusammensetzung der unterhalb 300° siedenden Gemische einen Schluß auf die oberhalb dieser Temperatur destillierenden Öle zu ziehen, so neigt man auch hier zu der Ansicht, daß die aromatischen Verbindungen vorherrschen. Gluud¹⁷⁾ gelang es, sechs der festen Methan-Homologen mit normaler Kohlenstoffkette zu identifizieren. Doch ist auch hier der Paraffin-Gehalt gering. Demgemäß zeigen die von F. Fischer gewonnenen Schmieröle eine sehr hohe Dichte¹⁸⁾, ihr Wert liegt im allgemeinen über 1, während normale, d. h. aus Erdölen gewonnene Schmieröl-Fabrikate je nach Güte, Herkunft und Verwendungszweck eine geringere Dichte zeigen, die sich zwischen 0.870 und 0.950 bewegt¹⁹⁾.

¹³⁾ Z. Ang. 36, 311 [1923].

^{13a)} vergl. auch W. Gollmer, Brennstoff-Chemie 4, 7 [1923].

¹⁴⁾ Dammer, Chem. Technologie 4. Bd., S. 215.

¹⁵⁾ F. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie 4. Bd., S. 690.

¹⁶⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, 1. Bd., S. 595. ¹⁷⁾ Abh. Kohle 2, 298 [1917].

¹⁸⁾ Abh. Kohle 1, 125 [1915—1916]. ¹⁹⁾ F. Ullmann, Enzyklopädie 4. Bd., S. 697—700.

Es konnte in diesem Zusammenhange nicht meine Aufgabe sein, auf die Zusammensetzung der Erdöle im einzelnen näher einzugehen, die bekanntlich recht verschieden ist. Ich glaube jedoch gezeigt zu haben, daß die große Mehrzahl derselben, und zwar vor allem die wichtigsten unter ihnen, für einen Vergleich mit den Erzeugnissen der Tieftemperatur-Verkokung der Steinkohle nicht in Betracht kommen. Auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse bin ich schon zu Ende des Jahres 1922 zu dieser Überzeugung gekommen, ohne dieselbe damals bereits so klar zum Ausdruck zu bringen, wie Weißgerber und Moehrlé (l. c.) dies bald darauf getan haben. Die Genannten schreiben am Schluß ihrer Abhandlung: »Mag das bisher Ermittelte auch noch nach den verschiedensten Richtungen hin ergänzungsbedürftig sein, so lassen doch u. E. auch die bisherigen Ergebnisse gewisse nicht unwichtige Schlüsse zu. So dürfte die bisweilen ausgesprochene Ansicht, daß in den neutralen Urteerölen eine Art Erdöl oder petroleum-ähnliches Gemisch vorliegt, nicht mehr haltbar sein, denn diejenigen Bestandteile dieser Öle, welche sich allenfalls mit dem Erdöl vergleichen lassen, treten denn doch in viel zu geringer Menge auf, um eine derartige Charakteristik zu rechtfertigen.«

Zu ähnlichen Ansichten über die Natur der neutralen Urteeröle sind einige Monate später J. Marcusson und M. Picard²⁰⁾ gekommen, die zwei aus ober-schlesischer resp. Ruhr-Kohle erzeugte Urteere untersucht haben. Diese Autoren stellen die Destillate des Urteers ebenfalls nicht mit den gegen Schwefelsäure so widerstandsfähigen Erdölen auf eine Stufe und kommen zu dem Schluß, daß man sich von der weit verbreiteten Ansicht frei machen müsse, in dem Steinkohlen-Urteer eine reiche Fundgrube für die Gewinnung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen zu erblicken.

Ich möchte zum Schluß noch darauf hinweisen, daß man Versuche angestellt hat, aus den Urteerölen der Steinkohle sowohl wie aus den Schwelprodukten der bituminösen Braunkohle durch Hydrierung erdöl-ähnliche Erzeugnisse zu gewinnen²¹⁾. Wie berichtet wird, sind diese Versuche erfolgreich gewesen. Würde man wohl solche immerhin kostspieligen Wege zur Verbesserung der Eigenschaften der Schwelprodukte eingeschlagen haben, wenn die Urteere an sich schon mit den Erdölen so nahe verwandt wären, wie F. Fischer dies immer noch behauptet? Man sollte vielmehr die Erzeugnisse der Tieftemperatur-Verkokung der Steinkohle als neue, eigenartige Produkte kennzeichnen, die man mit der überwiegenden Mehrzahl aller Erdöle nicht in Vergleich setzen kann, deren Wert jedoch im Hinblick auf die chemische Erschließung der Kohle trotzdem von großer, technischer Bedeutung bleiben wird.

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

²⁰⁾ Z. Ang. 36, 253 [1923].

²¹⁾ E. Donath und A. Lissner, Kohle und Erdöle, Stuttgart 1920, S. 98—100.