

mit Petroläther fest werdenden Phenyl-urethan vom Schmp. 137° (Mischprobe mit dem Alkohol 105—115°). Beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat auf den Schmelzpunkt tritt intensive Gelbfärbung unter Wasser-Abspaltung ein; leider stand uns aber nicht genug Material zur Verfügung, um den hier zweifellos stattfindenden Bildungsprozeß des Acenaphthylens quantitativ zu verfolgen.

Läßt man zu Acenaphthenon Wasserstoff hinzutreten — auch hier ist eine um 230° liegende Temperatur erforderlich —, so ist es ungemein schwer, die Aufnahme auf 2 Atome zu beschränken. Bei mehreren Versuchen, bei denen 2,5—3 Atome aufgenommen worden waren, ergab sich ungefähr dasselbe Bild, wie das oben beschriebene, nur daß die im Vakuum bei 100—150° siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion bei weitem überwog.

156. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über einige Eigenschaften der aus Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck hergestellten synthetischen Erdöl-Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 23. März 1926.)

In zwei voraufgegangenen Mitteilungen¹⁾ haben wir die synthetische Herstellung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen durch katalytische Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck beschrieben. Die Bildung von Methan wird dabei mit Absicht vermieden; die übrigen, je nach den gewählten Bedingungen bevorzugt auftretenden Stoffe sind das Gasol²⁾ (Äthan, Propan und ein Teil des Butans), das Benzin, das Petroleum und schließlich das feste Paraffin.

Gasol.

Die nur durch Druck zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe des Reaktionsgases haben wir durch die Kondensations-Analyse nachgewiesen und ihrer Menge nach bestimmt. Es konnten Äthan, Propan und Butan festgestellt werden. Die entsprechenden Olefine Äthylen, Propylen und Butylen waren nur in ganz untergeordneten Mengen vorhanden.

Benzin.

Das Benzin haben wir aus dem in einer Versuchsanlage erhaltenen Reaktionsgas durch Adsorption mittels aktiver Kohle herausgenommen und dann daraus durch Wasserdampf ausgetrieben. Das so gewonnene Rohprodukt war wasserhell und lichtbeständig, besaß angenehmen Geruch und wies auch nach monatelangem Aufbewahren keine Gelbfärbung oder Verharzung auf.

$D_4^{15} = 0.6718$, oberer Heizwert 11360 cal/g, Selbstentzündungspunkt in Sauerstoff 335°.

¹⁾ B. 59, 830, 832 [1926].

²⁾ Die Bezeichnung „Gasol“ entnehmen wir dem Handbuch Engler-Höfer, Das Erdöl, Band IV, S. 291. Sie wurde für die durch Druck zu verflüssigenden Anteile des Erdgases, also für Äthan, Propan und Butan, anscheinend erstmalig in Amerika, und zwar im Jahre 1912, gebraucht.

Die Siedeanalyse wurde im Engler-Kolben durchgeführt. Angewandt: 100 ccm, Siedebeginn: unter 20°.

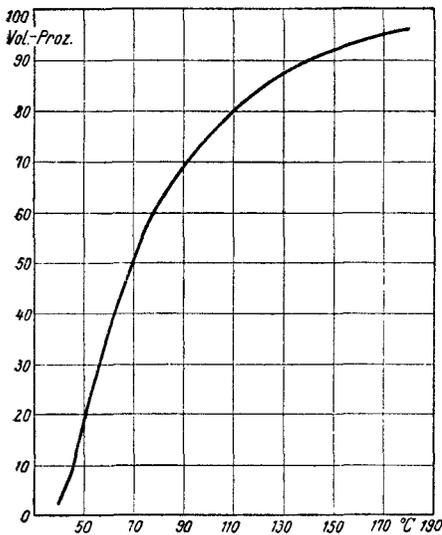
40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
2.4	18.2	36.8	51.0	61.5	69.3	75.3	80.3	84.5	87.6
		140	150	160	170	180°			
		90.3	92.3	94.0	95.2	96.4	Vol.-Proz.		

Rückstand: 1.6 Vol.-Prozent, Verlust 2 Vol.-Prozent.

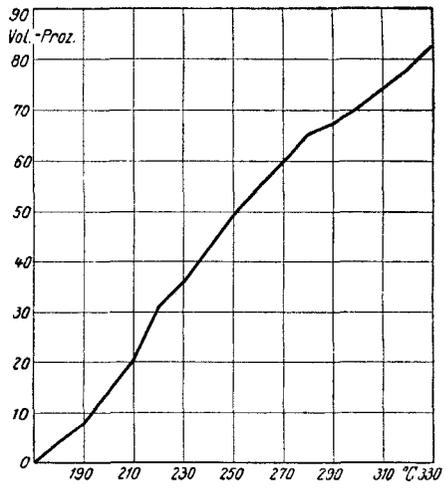
In Tafel I ist das Siedeverhalten graphisch dargestellt. Dichte und Elementaranalyse der einzelnen Fraktionen sind in nachfolgender Zahlen-tafel angeführt.

Fraktion	Siedebereich	Gewichts-Proz. vom gesamten Benzin	D_4^{20}	% C	% H	% C + H	C:H
I	20—55	26.6	0.6367	84.23	15.60	99.83	1:2.21
II	55—75	27.9	0.6488	84.48	15.46	99.94	1:2.18
III	75—120	28.1	0.6838	85.04	14.98	100.02	1:2.10
IV	120—180	12.9	0.7264	83.35	14.96	98.31	1:2.14

Fraktion 3 besaß einen oberen Heizwert von 11495 cal/g.



Tafel I.



Tafel 2.

Petroleum.

In der schon erwähnten Versuchsanlage erhielten wir außer Gasol und Benzin auch eine petroleum-artige Flüssigkeit, deren Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen. $D_4^{20} = 0.7804$.

Siedeanalyse: Angewandt: 25 ccm. Siedebeginn: 170°.

180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280
4.4	8.0	14.4	20.4	31.2	36.0	42.4	49.2	54.8	59.6	65.2
		290	300	310	320	330°				
		67.2	70.4	74.4	78.0	83.2	Vol.-Proz.			

Rückstand 2,53 g = 12,8 Vol.-Prozent.

Die Siedekurve ist in Tafel 2 dargestellt. Elementaranalyse und Dichte der Fraktionen finden sich in nachstehender Zahlentafel.

Fraktion	Siedebereich o	Gewichts- Proz. vom gesamten Petroleum	D_4^{20}	% C	% H	% C + H	C:H
I	170—270	58.4	0.7646	85.04	14.94	99.98	1:2.09
II	270—330	24.1	0.7972	85.36	14.41	99.77	1:2.01

Fraktion I wies einen Heizwert von 11225 cal/g auf.

Paraffin.

Bei Verwendung eines alkalisierten Eisen-Kupfer-Kontaktes konnten wir größere Mengen von Paraffin gewinnen, dessen Auftreten in geringem Umfange wir auch schon bei anderen Kontakten beobachtet hatten. Das Paraffin wurde von dem anhaftenden Paraffinöl durch Aceton getrennt, wobei bemerkt wurde, daß ein Teil des Öles in Aceton unlöslich war³⁾. Das durch zweimaliges Umkrystallisieren mit Aceton weiter gereinigte Paraffin war farblos, geruchlos und wies einen Erstarrungspunkt von 61° auf.

Die Elementar-Analyse hatte folgendes Ergebnis: 84,57% C, 14,57% H. C+H = 99,14%. C:H = 1:2,05.

Auf Grund obiger Feststellungen liefert also unsere Synthese die besonders hochgeschätzten Produkte des amerikanischen Erdöls, nämlich Kohlenwasserstoffe von im wesentlichen paraffinischem Charakter. In den höheren Fraktionen mögen auch Kohlenwasserstoffe der Naphthen-Reihe enthalten sein. Die synthetischen Produkte unterscheiden sich jedoch in vorteilhafter Weise von den natürlichen dadurch, daß sie keiner Raffination bedürfen und, da aus schwefel-freien Gasen hergestellt, auch völlig frei von Schwefelverbindungen sind. Die in vorstehender Mitteilung untersuchten Produkte sind dementsprechend vorher in keiner Weise raffiniert worden.

Mülheim-Ruhr, den 22. März 1926.

³⁾ Gleiches Verhalten zeigen auch paraffin-haltige Öle aus natürlichem Erdöl. Die öligen Anteile der entsprechenden Fraktionen des Braunkohlenteers sind dagegen vollständig in Aceton löslich.