

ZUR FRAGE DER KONSTITUTION DER FOSSILEN ORGANOIDE (BERNSTEIN, COPAL, DAMMAR, BITUMEN DER STEINKOHLEN, DER ÖLSCHIEFER, DER SCHWELKOHLEN, DES PYROPISSITS) UND DER BEZIEHUNG IHRER LÖSLICHKEIT IN ORGANISCHEN SOLVENTIEN (BENZOL USW.) UNTER GEWÖHNLICHEM LUFTDRUCK UND UNTER ÜBERDRUCK ZU IHRER NATÜRLICHEN BILDUNGSWEISE.

von C. ENGLER und J. TAUSZ.

Durch eine Reihe von Versuchen mit Cannelkohle haben Fr. Fischer und W. Gluud¹⁾ in Übereinstimmung mit Wheeler²⁾ gefunden, daß das in der Kohle enthaltene Bitumen nach dem Erhitzen mit Benzol im Autoklaven auf 270° erheblich löslicher ist als beim bloßen Extrahieren mit kochendem Benzol bei gewöhnlichem Luftdruck, also bei nur 80—81°. Da sie dabei beobachteten, daß bis zu der Temperatur von 270° keine Ausscheidung von Gasen oder leichtflüchtigen Schwefelverbindungen eintritt, was sonst als erstes Anzeichen einer tief eingreifenden Zersetzung gilt, nehmen sie an, daß die von ihnen beobachtete größere Löslichkeit nicht auf einer solchen Zersetzung beruhe. Wir teilen zwar diese Ansicht der Verfasser, sind aber der Meinung, daß, wenn bei ihren Versuchen eine tiefer eingreifende Zersetzung auch nicht die Ursache der größeren Löslichkeit des Bitumens war, wohl aber, daß eine partielle Depolymerisation des sehr hochpolymeren, hochmolekularen Bitumens zu durchschnittlich niederer molekularen und dadurch leichter löslichen Produkten stattgefunden hat, was die Folge nicht des Druckes, sondern nur der höheren Temperatur beim Erhitzen im Autoklaven gewesen sein könnte.

Schon seit langem ist aus der Praxis der Lackfabrikation bekannt, daß die bei der Lackbereitung verwandten fossilen Organoide wie Bernstein, Copal, Dammar u. a., damit sie in den Lacksolventien löslich werden, vorher geschmolzen und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden müssen. Man erklärt sich dies daraus, daß die durch Umsetzung aus ihren Ausgangsstoffen (Harzen, Fetten und Wachsen) gebildeten fossilen Organoide vor ihrer Lösung zu Lack durch die Erhitzung eine partielle Depolymerisation zu durchschnittlich niederer molekularen und dadurch leichter löslichen Produkten erleiden. Eine tiefer auf den ursprünglich monomolekularen Körper eingreifende Zersetzung unter Abscheidung von Gasen oder leichtflüchtigen Schwefelverbindungen findet auch hierbei nicht statt. Daß derselbe Vorgang sich in der Länge der Zeit auch schon bei niedriger Temperatur vollziehen kann, ist schon an mehreren Beispielen gezeigt worden³⁾.

Da die genannten Autoren eine Erklärung für die von ihnen festgestellte größere Löslichkeit des Cannelkohlen-Bitumens beim Erhitzen mit Benzol im Autoklaven nicht geben, von dem unbefähigten Leser der interessanten Mitteilung aber angenommen wird, man erblicke in dem hohen Drucke das wesentlich wirkende Agens für die größere Löslichkeit des Bitumens, während wir auf Grund der oben erwähnten Erfahrungen nur die höhere Temperatur dafür verantwortlich machen zu sollen glauben, suchten wir diese kontroverse Frage durch einige Versuche

zu klären. Wir waren dabei, weil uns die von Fr. Fischer und W. Gluud für ihre Versuche verwandte Cannelkohle nicht zur Verfügung stand, auf ein anderes Versuchsmaterial angewiesen und wählten deshalb dazu den in neuerer Zeit in den Vordergrund auch des wirtschaftlichen Interesses gerückten in Deutschland, auch im übrigen Mitteleuropa, so in Norwegen und Schweden, reichlich vorhandenen Ölschiefer, und zwar speziell den würtembergisch-braunschweig. Posidonienschiefer, welcher an einzelnen Stellen bis zu 10% und sogar noch mehr eines schwerlöslichen, also auch hochmolekularen Hartbitumens enthält. Versuche mit noch anderen bituminösen Materialien sind schon teilweise durchgeführt oder noch im Gange und werden in Bälde in ihren Ergebnissen veröffentlicht werden. Vorläufig teilen wir jedoch erst die Resultate mit, die wir bei den Versuchen mit Posidonienschiefer erhalten haben, zumal da sie schon einen Schlüß auf die Ursache der von Fr. Fischer und W. Gluud erzielten Ergebnisse ziehen lassen.

Es wurden jeweils zwei Parallelversuche durchgeführt; bei der einen Versuchsreihe wurde das bituminöse Material vor der Extraktion eine Stunde lang trocken auf 270° erhitzt und darauf durch kochendes Benzol extrahiert, also bei einer Temperatur von nur 80—81°, während in der Parallelversuchsreihe jeweils mit dem Benzol im Autoklaven auf 270° erhitzt und darauf mit kochendem Benzol extrahiert wurde. Die folgende Zusammenstellung gibt die dabei erhaltenen Resultate wieder:

Extraktionen von unbehandelten, von mit und ohne Benzol auf 270° C erhitzten Schiefern.

	mit siedendem Benzol allein	trocken auf 270° erhitzt, darauf mit sied. Benzol extrahiert	mit Benzol auf 270° erhitzt, darauf mit sied. Benzol extrahiert
Würtemb. Posidonienschiefer	1. 0,78% 2. 0,69% mittel 0,74%	1. 1,05% 2. 1,12% mittel 1,08%	1. 1,08% 2. 1,23% mittel 1,15%
Braunschweiger Posidonienschiefer	1. 0,27% 2. 0,30% 3. 0,33% mittel 0,30%	1. 0,40% 2. 0,39% mittel 0,40%	1. 0,47% 2. 0,45% mittel 0,46%

Diese Ergebnisse bestätigen, daß schon durch die höhere Temperatur eine erheblich größere Löslichkeit des Bitumens in Benzol erreicht wird, da im allgemeinen durch trockenes Erhitzen des Materials und nachheriges Extrahieren mit nur kochendem Benzol fast ebensoviel Bitumen gelöst wird, wie durch Erhitzen mit Benzol auf die gleiche Temperatur.

Wir stellen somit fest, daß das Hartbitumen des Saarpropelgestein durch alleiniges Erhitzen schon ganz er-

¹⁾ Ber. d. D. Chem. G. 49, 1460 (1916).

²⁾ Soc. 104, 130—140 (1914).

³⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, I, S. 28 ff.

heblich löslicher wird, was nur durch Annahme einer partiellen Depolymerisation erklärliech ist.

Dieses Verhalten bietet zugleich aber auch noch ein hohes Interesse und einen wichtigen Anhaltspunkt für die Erklärung des natürlichen Werdeprozesses, durch den diese Hartbitumina sich gebildet haben.

A. Kronstein hat durch eine eingehende Experimentaluntersuchung¹⁾ gezeigt, daß ganz allgemein die bis zur völligen Erhärtung vorgeschriftenen Polymerisationsprodukte beim Erhitzen zu, wenn auch nicht stets monomolekularen, so aber doch zu niedermolekularen Produkten sich umsetzen, ein Vorgang, der auch für die fossilen Organoide (Bernstein, Copal usw.) und ebenso für einen Teil der Ölschieferbitumina und der schwerlöslichen Kohlenbitumina anzunehmen ist, woraus zurückgeschlossen werden darf, daß alle schwerlöslichen fossilen Organoide, welche durch Erhitzen löslich oder löslicher werden, durch Polymerisation entstandene natürliche Gebilde sind.

Sonach haben wir für die Bildung aller derartigen Organoide anzusehen, daß sie aus ihren Ausgangs-

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 4150 [1902].

stoffen durch einen langen chemischen, mit Polymerisationen verbundenen Vorgang entstanden sind. Nehmen wir Harze, Fette und Wachse als Ausgangsmaterialien an, so haben wir für letztere (Fette und Wachse) wohl zunächst einen natürlichen Verseifungsprozeß durch Wasser anzunehmen, besonders die Bildung freier hochmolekulärer Fettsäuren, auch Harzsäuren, welche wohl schon in dem von Potonié angenommenen Faulschlamm (dem aus Sumpfablagerungen einer nieder organisierten Fauna und Flora (Algen), durch Vermischung mit Ton, Sand usw. gebildeten Schlamm) entstanden sind und sich darin lokal in sehr verschiedener Menge verteilt haben können. Der weitere Umwandlungsprozeß derselben muß auf Abspaltung von Kohlendioxyd, wahrscheinlich auch von Wasser- und Sumpfgas oder auf die Bildung von Resten ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die mit der Zeit zu Hartorganoiden polymerisierten, zurückgeführt werden. Damit würde sich dann auch die partielle Depolymerisation und die zunehmende Löslichkeit beim Erhitzen erklären lassen.

Selbstverständlich können diese Prozesse auch nur teilweise verlaufen, wodurch Zwischenprodukte, wie z. B. Ozokerit, Leichenwachs (Adipocire), Pyropissit u. a. entstehen.

TEERBILDNER DER SÄCHS.-THÜRING. SCHWELKOHLE.

von PROF. DR. E. ERDMANN.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie in Halle a. S.)

Wenn man das komplizierte Gemenge chemischer Stoffe, wie es in der fossilen Kohle speziell in der mitteldeutschen Braunkohle vorliegt, nach Hauptklassen zusammenfaßt, so lassen sich, vom Wassergehalt abgesehen, vier Gruppen von Verbindungen¹⁾ durch eine gewisse physikalische oder chemische Gemeinsamkeit des Verhaltens untereinander, nämlich:

1. Bitumen,
2. Huminsäuren,

3. organische Bestandteile, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, im folgenden als „Restkohle“ bezeichnet,

4. anorganische Bestandteile

unterscheiden. Obwohl jede dieser Hauptklassen zweifellos eine große Anzahl verschiedener chemischer Individuen enthält, lassen sie sich doch bestimmt definieren, wenn man unter Braunkohlenbitumen die in siedendem Benzol löslichen Bestandteile der Braunkohle versteht und unter Huminsäuren die in heißer Soda löslichen. Die beim Verbrennen der trockenen Braunkohle zurückbleibende Asche gibt einen Maßstab für die vorhandenen anorganischen Bestandteile, die teils in Form von Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen- und Mangansalzen an die Huminsäuren gebunden, teils als eingeschwemmter Ton und Sand in der Braunkohle vorhanden sind. Um die Menge des unter 3 aufgeführten, in den benutzten Lösungsmitteln unlöslichen organischen Rückstandes, der Restkohle, zu erhalten, ist die darin vorhandene und stark angereicherte Asche in Abzug zu bringen.

Es erschien zweckmäßig, einmal an einer bestimmten Kohle durch Schwelversuche festzustellen, in welchem Maße die drei ersten der genannten Hauptklassen an der Teerbildung beteiligt sind. Dabei war es erwünscht,

¹⁾ Diese Einteilung in Hauptgruppen findet sich schon in meiner „Chemie der Braunkohle“, Sonderdruck der Festschrift des X. Allgem. Bergmannstages, Halle a. S. 1907, S. 77; vgl. Klein, Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau, 2. Aufl., 1915, S. 37.

nicht nur quantitativ die jedesmal entstehende Menge des Teeres zu ermitteln, sondern ihn auch qualitativ einigermaßen zu charakterisieren, wozu sich am nächstliegenden und bequemsten die Bestimmung des Rohparaffin- und des Kreosotgehaltes darbot.

Die praktische Ausführung dieser Versuchsreihe soll zunächst beschrieben, dann das Ergebnis nach verschiedenen Seiten hin erörtert werden.²⁾

Als Versuchsmaterial wurde mir eine gute Schwelkohle der A. Riebeckschen Montanwerke aus Sieden bei Oberröblingen durch Herrn Betriebsdirektor Dr. K. Bube freundlichst zur Verfügung gestellt, und zwar sowohl grubenfeuchte Schwelkohle als auch dieselbe Kohle nach 24ständiger Extraktion in der Riebeckschen Bitumenfabrik zwecks Gewinnung des Bitumens. Je 20 g dieser beiden Sorten wurden im wasserhaltigen Zustande direkt geschwelt. Ferner wurde 1 kg der im großen ent-

²⁾ Die experimentelle Durchführung des vorstehenden Gedankens war vollständig beendet und auch die Abfassung dieses Aufsatzes beinahe fertig, als mir eine bis dahin übersehene Arbeit von W. Schneider, Ges. Abhdl. Kohle Bd. 3 (1918), 325 zu Gesicht kam, der ein ganz ähnlicher Gedanke zugrundeliegt. Auch das Rohmaterial für die beiderseitigen Versuche ist zufällig dasselbe, nämlich mitteldeutsche Schwelkohle. Die experimentelle Behandlung der Aufgabe ist indessen recht verschiedenartig, da Schneider zur Zersetzung der Braunkohle zwei Mittel, die auf die Kohlesubstanz zersetzend einwirken, angewendet hat, einmal Druckextraktion bei 255° und sodann stundenlanges Kochen mit Natronlauge. Meinerseits habe ich solche starke Mittel nicht benutzt, sondern bin so verfahren, wie ich es schon in meiner „Chemie der Braunkohle“, S. 77–80, vorgeschlagen habe. Denn die schonendste Behandlung der Braunkohle scheint mir für die Erforschung ihrer näheren Bestandteile die zweckmäßigste. Andererseits halte ich die von Schneider ausgeführte, von mir unterlassene Trennung des Bitumens durch Äther oder besser durch kalten Alkohol nach Krämer und Spilker, Ber. 35 (1902), 1212, in Montanwachs und Montanharz für zweckentsprechend.

Auf einen Vergleich der Schneiderschen Ergebnisse mit den meinigen verzichte ich vorläufig und möchte nur feststellen, daß sie ganz unbeeinflußt und voneinander unabhängig gewonnen worden sind.