

Allerdings verhalten sich die Cellulosekohlen nach den Unterscheidungsmerkmalen Donaths<sup>30)</sup> gegenüber Lauge und Salpetersäure wie Braunkohlen. Die Ligninkohlen verhalten sich gegenüber den Donath-Proben noch stärker ausgeprägt als Braunkohlen. Auch ist die Koksausbeute der backenden, alkalisch inkohlten Cellulosekohlen relativ gering (etwa 40 bis 50%), die Extraktausbeute dagegen relativ hoch (etwa 40 bis 50% Benzol-extrakt). Dieses Verhalten scheint gegen ihren Steinkohlencharakter zu sprechen. Bei trockener Nacherhitzung der inkohlten Produkte steigt die Koksausbeute, die Menge an löslichem Bitumen und die Intensität der Donath-Proben nehmen ab. Es läßt sich durch eine länger dauernde trockene Erhitzung der Kohlen (Nacherhitzung<sup>31)</sup>) erreichen, daß die Donath-Proben negativ ausfallen, und die Extraktausbeute unter 1% sinkt. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Kohlen erhalten, die etwa 55%<sup>32)</sup> eines gut backenden Kokes geben; die Extraktausbeute beträgt nur noch wenige Prozente, die Donath-Proben sind nur noch schwach positiv, wie dies auch natürliche junge Steinkohlen teilweise zeigen.

Bezüglich der Umwandlung von Braunkohlen in Steinkohlen lassen sich aus unseren Versuchen folgende Schlußfolgerungen ziehen: Backende Cellulosekohlen entstehen nur dann, wenn schwache alkalische Reaktion während des Inkohlungs-vorganges zu einem Zeitpunkt vorhanden ist, wo röntgenspektroskopisch die Gitterstruktur der Cellulose noch feststellbar ist. Inkohlt man Cellulose im sauren oder neutralen Medium bei 250°, wobei amorphe, schwarzbraune Inkohlungsprodukte, die keine Celluloseinterferenzen mehr zeigen, entstehen, so liefern diese Produkte bei einer nachfolgenden alkalischen Inkohlung ebenso wie Lignin keine backenden Kohlen. Demnach können aus Braunkohlen, die keine wesentliche Menge an Cellulose mehr enthalten, keine Steinkohlen, jedenfalls keine backenden Steinkohlen entstehen, selbst bei nachträglich vorhandener alka-

lischer Reaktion der Inkohlungsflüssigkeit. Die Umwandlungstheorie v. Beroldingens läßt sich demnach mit unseren Versuchsergebnissen nicht in Einklang bringen. Gegen den genetischen Zusammenhang zwischen Braunkohle und Steinkohle spricht auch das Verhalten von Harzen und Wachsen bei der Druckerhitzung<sup>33)</sup>.

Die heutigen Braunkohlen werden sich im Laufe der Zeit niemals in Kohlen vom Charakter der Steinkohlen verwandeln. Es ist anzunehmen, daß durch Weiterinkohlung der Braunkohle kohlenstoffreichere, steinkohlenähnliche Kohlen entstehen, wie wir sie heute bei Kontaktmetamorphosen („Braunkohlenanthrazit“) finden. Chemisch jedoch werden diese Schwarzkohlen mit den Carbonsteinkohlen nicht identisch sein. Das in ihnen vorhandene Montanwachs und ähnliche, das Braunkohlen-bitumen bildende Stoffe können durch den Inkohlungs-vorgang nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Diese Ausführungen sollen dartun, daß die Entstehung der Kohlen sich nicht auf ein so einfaches und einseitiges Schema bringen läßt, wie die Vertreter der Lignintheorie es wollen. An der Bildung der Humus-anteile der verschiedenen Kohlearten wird sowohl die Cellulose, wie auch das Lignin beteiligt gewesen sein. Der Grad dieser Beteiligung wird im wesentlichen von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und den Bedingungen, die beim Übergang der Pflanzen in Kohle vorlagen, abhängig gewesen sein.

Für die Bildung der Steinkohlen werden harz-, wachs- und ligninarme Pflanzen das Urmaterial gebildet haben. Demnach werden die Restkohle und das Bitumen im wesentlichen aus Cellulose entstanden sein. Je nachdem, ob der pH-Wert des Inkohlungs-mediums größer oder kleiner als 7 war, entstanden backende oder nichtbackende Kohlen.

Die Braunkohle ist aus höher organisierten, ligninreichen Pflanzen entstanden. Die Humuskohle wird aus Lignin und Cellulose<sup>34)</sup>, das Bitumen aus Harzen, Wachsen und Fetten entstanden sein. Dabei werden bei der Steinkohlenbildung neben vermutlich längerer Inkohlungszeitdauer andere Faktoren wie Druck, höhere Temperatur in wesentlich stärkerem Maße mitgewirkt haben als bei der Braunkohlenbildung. [A. 66.]

<sup>33)</sup> Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 124 [1932].

<sup>34)</sup> Daß auch Cellulose an der Braunkohlenbildung beteiligt gewesen ist, beweisen u. a. die zahlreichen Funde von Cellulosefasern in Braunkohle. Wir haben auch aus mitteldeutscher Braunkohle durch Behandeln mit Chlordioxyd nach E. Schmidt Cellulosefasern isolieren können, die, röntgenspektroskopisch untersucht, das Cellulosedigramm gaben.

<sup>30)</sup> Donath u. Ditz, Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 51, 310 [1903]. Donath u. Bräunlich, l. c. Donath, Chem.-Ztg. 25, 305 [1911]; 28, 954 [1904]; 32, 1271 [1908]. Ztschr. angew. Chem. 19, 657 [1906]. Donath, Unterscheidung, Einteilung und chemische Charakteristik der Mineralkohlen, Halle 1923.

<sup>31)</sup> Näheres hierüber s. Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. im Druck.

<sup>32)</sup> Junge Steinkohlen geben durchschnittlich 55 bis 65% Koks. Doch ist dieser Koks aschefaltig, während die künstlichen Kohlen praktisch aschefrei sind.

## Zur Kenntnis der Autoxydation von Äthyläther.

Von RICHARD NEU, Dessau.

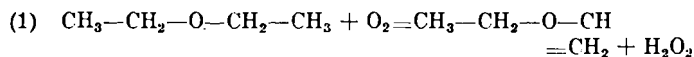
(Eingeg. 25. April 1932.)

In der Literatur befinden sich genügend Warnungen vor Verwendung von altem Äther, weil dieser beim Erhitzen einen Rückstand hinterläßt, der mit großer Heftigkeit explodiert. Aus der Literatur<sup>1)</sup> ist nun folgendes festzustellen:

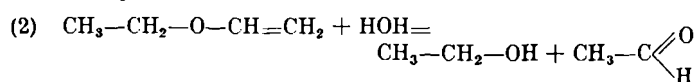
Die erste Umsetzung zwischen Äther und Sauerstoff geht in einer Dehydrierung des Äthers unter Bildung von Vinyläthyläther vor sich<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> L. Brandt, Chem.-Ztg. 1927, 981. — W. Herbig, ebenda 1928, 243. — H. Demus, Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928]. — Hassenbach, ebenda 41, 682 [1928]. — Nolte, ebenda 43, 979 [1930]. — Dederichs, ebenda 43, 1097 [1930]. — K. W. Hetzel, ebenda 44, 368 [1931]. — A. Rieche, ebenda 44, 896 [1931]. — E. Remy u. F. Neuhart, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 1924, 445.

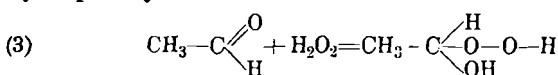
<sup>2)</sup> H. Wieland u. A. Wingler, LIEBIGS Ann. 431, 314.



Wasser spaltet nun hydrolytisch den Vinyläthyläther in Äthylalkohol und Acetaldehyd oder dessen Enolform Vinylalkohol.

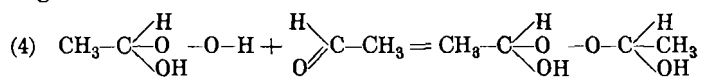


Durch die Addition von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an Acetaldehyd im molekularen Verhältnis<sup>3)</sup> entsteht dann das Monooxyäthylhydroperoxyd



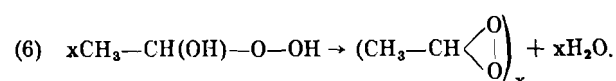
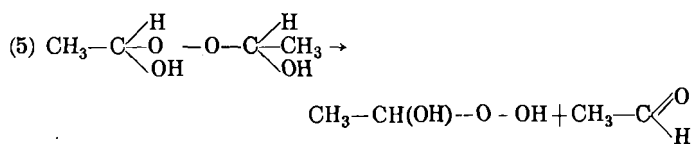
<sup>3)</sup> A. Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2328.

Das entstehende Monoxyäthylperoxyd kann nun mit einem weiteren Mol Acetaldehyd Dioxyäthylperoxyd ergeben.



Die Bildung des explosiblen Äthylidenperoxydes als Umwandlungsprodukt des Dioxyäthylperoxydes ist wie folgt möglich:

Beim Erwärmen spaltet die Verbindung Acetaldehyd ab, und es bildet sich das äußerst explosive Polyäthylidenperoxyd:



Wie Rieche festgestellt hat, wird durch verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen Äthylidenperoxyd in Acetaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis 1 : 1 gespalten.

Eine klare Übersicht über direkte Bildung von Äthylidenperoxyd in absolut trockenem Äther sowie über sein Auftreten als Primärprodukt und Umwandlungen desselben in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser gab Rieche (loc. cit.) schon an.

Bei diesen Reaktionen tritt wiederholt die Bildung von Acetaldehyd auf. Diesen Acetaldehyd oder etwa schon vorhandenen nimmt Rieche als Sensibilisator an, der als Überträger zwischen dem Licht und dem Äther dient.

Im allgemeinen wird nun der Äther in braunen Flaschen geliefert, und diese, als Vorratsgefäße dienend, lagern meistens im Keller oder in Schränken, also unter einem gewissen Lichtabschluß. Es dürfte wohl einleuchtend genug sein, anzunehmen, daß die für die Autoxydation verantwortliche Wirkung des Lichtes auf Null herabgesetzt ist. Zum Beweise führe ich Silbernitrat an, das bekanntlich in brauner Flasche haltbar ist. Die chemisch wirksamen Strahlen dürften kaum das braune Glas durchdringen, und somit kann das Licht nicht allein die Ursache für die Oxydation des Äthers sein. Den Faktor Licht aber gänzlich auszuschalten, ist ebenfalls nicht richtig. Bis jetzt ist es auch noch nicht entschieden, ob der Einfluß des Acetaldehydes auch im Dunkeln sich bemerkbar macht. Es kommen für die Autoxydation von Äther praktisch zwei Möglichkeiten in Betracht, nämlich einmal die Faktoren Äther-Luft-sauerstoff-Licht-Sensibilisator oder aber Äther-Luft-sauerstoff-Katalysatoren.

Über die Bildung von Oxydationsprodukten im Äther durch die Mitwirkung eines Katalysators ist bisher noch nichts angegeben worden, denn in der Literatur ist als einziger nur der Einfluß eines Sensibilisators bekannt (Rieche, loc. cit.). Die Annahme eines Sensibilisators von Rieche hat sich durch seine Versuche bestätigt.

Über die Mitwirkung eines Katalysators führe ich nachstehend meine Untersuchungen an.

Eine größere Anzahl von Ätherproben verschiedener Firmen wurde mit Jodkalium auf etwa vorhandene

Peroxyde nach der Vorschrift von Merck<sup>4)</sup> geprüft. 1 cm<sup>3</sup> 10%ige Jodkaliumlösung und 10 cm<sup>3</sup> Äther wurden in einem Zylinder (vollständig gefüllt) aus braunem Glase wiederholt durchgeschüttelt und nach 10 h unter Lichtabschluß stehengelassen. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde dann mit  $\frac{1}{100}$  Na-Thiosulfat titriert. Die freigewordene Menge Jod schwankt in ziemlich bedeutenden Grenzen und beträgt im Mittel 0,7 g Jod für 100 cm<sup>3</sup> handelsüblichen Äther; sie kann aber auch bis zu 3,5 g steigen je nach dem Alter des Äthers und auch der Herstellerfirma. Ein Äther mit solch hohem Gehalte wurde vor dem Gebrauch von den Peroxyden befreit. Die beste Reinigungsmethode ist in Übereinstimmung mit Rieche die nach Brandt (loc. cit.). Rieche gibt ganz richtig an, daß nicht jede Äthersorte gleich schnell beim Aufbewahren oxydiert wird.

Im weiteren Verlauf über die Ursache konnte nun festgestellt werden, daß im Äther Eisen in geringen Spuren enthalten ist. Das Eisen wurde mit garantiert eisenfreien Reagenzien — Salpetersäure 25%ig 1 cm<sup>3</sup> und Rhodankalium 10%ig 5 cm<sup>3</sup> — nachgewiesen. Alle von mir untersuchten Ätherproben enthielten Eisen und ergaben die Ferrirhodanidreaktion. Von der Überlegung ausgehend, daß sich im Äther Oxydationsprodukte vorfinden, mußte auch unter Weglassen der Salpetersäure als Oxydationsmittel mit KCNS die Ferrirhodanidreaktion sich ebenfalls zeigen. Der Versuch gab der Überlegung recht. Es kann nun aus dem Nachweis des Eisens im Äther gefolgert werden, daß diesem in solch geringen Spuren vorkommenden Metall eine katalytische Rolle zukommt. Diese Annahme dürfte auch ganz gut mit der oben angegebenen Reaktion 1 übereinstimmen.

Bei der Weiterbehandlung des Äthers wurde das gebildete Ferrirhodanid ausgewaschen, um den Äther nach Möglichkeit vom Eisen zu befreien, über eisenfreies trockenes Natriumsulfat filtriert und darauf destilliert. Die einzelnen Ätherproben wurden dann in zu einem Drittel gefüllten Flaschen aus weißem Glase drei Monate unter wiederholtem Lüften der Stopfen dem direkten Tageslicht ausgesetzt. Dann wurde erneut die Menge der gebildeten Oxydationsprodukte, wie schon angegeben, bestimmt. Die ausgeschiedenen Jodmengen betrugen im Mittel 0,009 g Jod für 100 cm<sup>3</sup> derartig gereinigten Äther.

Die Methode, den Grad der Oxydation durch die ausgeschiedene Jodmenge zu messen, ist vielleicht nicht ganz zweckmäßig, doch bietet sie hier als Vergleich eine gute Anwendungsmöglichkeit.

Neben Verunreinigungen des Äthers organischer Natur sind daher auch besonders die von mir nachgewiesenen Spuren Eisen die Ursachen für die Bildung von Oxydationsprodukten. Die Frage, ob nun Acetaldehyd als Sensibilisator oder Eisen als Katalysator allein oder beide gemeinsam von Einfluß sind, kann erst später durch Versuche entschieden werden. Über die Natur der Oxydationsprodukte geben Rieche (loc. cit.) und auch diese Arbeit Auskunft. Daß sich nur reine Alkylidenperoxyde bilden, ist nicht anzunehmen, diese werden wohl stets im Gemisch mit Oxyalkylperoxyden vorkommen; ihre Menge wird sich wohl nach dem Wassergehalt im Äther richten (s. auch Rieche, loc. cit.).

Das Eisen kann nur von der Herstellung oder vielleicht auch von der Lagerung herrühren.

Die Fortsetzung dieser Arbeit über Autoxydation von Äther folgt. [A. 36.]

<sup>4)</sup> Prüfung der chem. Reagenzien auf Reinheit, 3. Aufl.