

Der Extraktionsvorgang spielt sich nach Ablauf einiger Stunden so ab, daß bei einer Verdoppelung der Extraktionsdauer die je Zeiteinheit extrahierte Menge Bitumen auf die Hälfte zurückgeht, bei einer Verzehnfachung der Zeit entsprechend auf den zehnten Teil. In den ersten Extraktionsstunden ist aus den Zahlen keine einfache Gesetzmäßigkeit zu entnehmen. Im weiteren Verlauf der Extraktion läßt sich die Reaktion durch die Formel $\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{K}{t}$ beschreiben, in der ΔE die in der Zeit Δt extrahierte Bitumenmenge in Gewichtsprozenten der Kohle und K eine „Extraktionskonstante“ bedeuten. Die für diese Größen aus unseren Ergebnissen abgeleiteten Werte sind in der Zahlentafel mit eingetragen. Vom fünften Wert an zeigen die nach obiger Formel berechneten Extraktionskonstanten eine gute Übereinstimmung. Der zeitliche Verlauf der Extraktion von der fünften Periode ab kann also durch eine Gerade dargestellt werden, wenn die Extraktionsausbeute gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen wird.

Die voll ausgezogene Kurve der Abb. 3 stellt die gefundenen Gesamtextrakte in Abhängigkeit von der Zeit dar, die gestrichelte Kurve den in Pentan löslichen Teil der Extrakte und die punktierte Kurve den aus der Differenz ermittelten in Pentan unlöslichen Teil. Bei der Extraktion von Gasflammekohlen mit Benzol, oder Fettköhlen mit Trichloräthylen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

% Bitumen

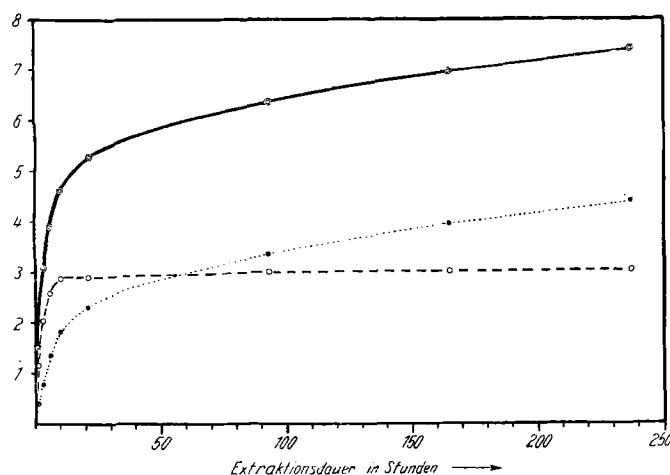


Abb. 3.

In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich, daß in den Extraktstoffen zwei verschiedene Stoffgruppen vorhanden sein müssen. Erstens ein sehr leicht lösliches Bitumen, das in wenigen Stunden bereits vollständig extrahiert ist, und zweitens ein schwer lösliches Bitumen, dessen Extraktion durch obige Gleichung dargestellt wird, und das theoretisch erst in unendlicher Zeit extrahierbar ist.

Tabelle 4 enthält die Elementaranalysen einiger extrahierter Bitumenstoffe.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche chemische Gesellschaft.

Heidelberg, 5. Juli 1934.

A. Schöberl, Würzburg: „Modellversuche an Sulfhydrylverbindungen und Disulfiden und ihre biologische Bedeutung.“

Vom Proteinschwefel über das Tripeptid Glutathion bis zum Cystein greifen die Sulfhydrylgruppen bzw. ihre oxydierten Formen in den Zellstoffwechsel ein. Es ist noch nicht geklärt, welche besondere Rolle die SH-Verbindungen bei Oxydationsprozessen in vitro spielen. Deshalb ist ihr Einfluß auf Oxydationsprozesse *in vitro* untersucht worden. Vortr. zog zu Modellversuchen die Oxydation von Leukomethylenblau heran. Gleichzeitig mit Reid stellte Vortr. fest, daß die Oxydation von Leukomethylenblau in homogener Lösung durch molekularen Sauerstoff an die Anwesenheit von Kupfer geknüpft ist und daß bei dieser Reaktion H_2O_2 entsteht. In Gegenwart verschiedener

Tabelle 4.

| | | C | H | O |
|-----------|--------------------------------|-------|------|------|
| Extrakt 1 | Pentanlöslicher Anteil . . . | 88,87 | 7,13 | 4,00 |
| | Pentanunlöslicher Anteil . . . | 88,43 | 6,21 | 5,86 |
| Extrakt 4 | Pentanunlöslicher Anteil . . . | 87,75 | 5,88 | 6,37 |
| | Ausgangskohle (Ruhrfettkohle) | 85,84 | 4,63 | 7,93 |

Der Sauerstoffgehalt nimmt von der Kohle über die schwerer löslichen Bitumenstoffe zu den pentanlöslichen hin ab, während der Wasserstoffgehalt ansteigt. Durch vorsichtige Hydrierung (5) und schonende Oxydation (9) kann man die Löslichkeit der Kohle in der Richtung beeinflussen, die durch obige Elementaranalysen ange deutet ist.

Schlußbemerkungen.

Die lange dauernde Extraktion ergibt eine Reihe von leichtlöslichen ölartigen, bis zu sehr schwerlöslichen schellackartigen Bitumenstoffen. Die geringen Unterschiede in der Elementarzusammensetzung genügen nicht zur Erklärung dieses Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln; es läßt sich jedoch mit der Annahme deuten, daß Steinkohle aus Stoffen aufgebaut ist, die sich mehr durch den Polymerisationszustand als durch die Zusammensetzung unterscheiden. Die früher mitgeteilte Beobachtung, daß Steinkohlen durch hydrierende Depolymerisation in Pseudobitumen umgewandelt werden können (5), das in seinen Eigenschaften den Benzolextrakten aus Steinkohle sehr ähnlich ist, führt zu der gleichen Auffassung über die sogenannte Konstitution der Kohle. Ein Vergleich des Verhaltens der Kohlen bei der Extraktion mit der Art wie die in den Kohlen eingeschlossenen Flözgase festgehalten bzw. abgegeben werden (10), läßt eine deutliche Parallele zwischen Gasdurchlässigkeit und Extrahierbarkeit erkennen. So halten Magerköhlen ihr Flözgas, das hauptsächlich aus Methan besteht, außerordentlich fest, während Fettköhlen leicht ausgasen. Bei der Extraktion zeigen die Gefügebestandteile der Kohlen untereinander ähnliches Verhalten, unabhängig von den großen Unterschieden ihrer mikroskopischen Struktur.

Literatur.

- (1) H. Lefebvre, Chim. et Ind. 27, 229 [1932]. J. M. Perttierra, Anales Soc. Espanola Física Quím. 29, 663 [1931]. A. Pott, H. Broche, H. Nedelmann, H. Schmitz u. W. Scheer, Glückauf 69, 903 [1933]. — (2) J. M. Perttierra, Fuel 13, 23 [1934]. — (3) D. J. W. Kreulen, Chem. Weekbl. 31, 104 [1934]. — (4) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 13, 364 [1932]. — (5) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, ebenda 14, 181 [1933]. — (6) Franz Fischer, K. Peters u. A. Warnecke, ebenda 13, 209 [1932]. — (7) K. Peters, Chem. Fabrik 7, 21 [1934]. — (8) Franz Fischer, H. Broche u. J. Strauch, Brennstoff-Chem. 6, 33 [1925]. — (9) K. Peters u. W. Cremer, diese Ztschr. 47, 529 [1934]. — (10) K. Peters u. A. Warnecke, Glückauf 70, 1181 [1933].

[A. 83.]

Sulfhydrylverbindungen (Glutathion, Cystein und Thioglykolsäure) war die Oxydation des Leukomethylenblaus gehemmt; die Hemmung läßt mit fortschreitender Oxydation nach, da die Sulfhydryle durch das entstehende H_2O_2 zu den Disulfiden oxydiert werden. Die Bildung von Schwermetall durch Sulfhydryle (vermutlich zu Mercaptiden) ist in der Zelle auch für die Steuerung verschiedener hydrolytischer und desmolytischer Prozesse von Bedeutung. — Die Oxydation von Sulfhydrylen mit H_2O_2 zu Disulfiden wurde zu einer präparativen Methode ausgebaut. Bei saurer Reaktion verläuft die Oxydation langsamer als bei neutraler. Die Weiteroxydation der Disulfide mit H_2O_2 zu den entsprechenden Sulfosäuren wurde untersucht. Bei der Ausdehnung des Verfahrens auf andere Schwefelverbindungen gelang u. a. die Darstellung von Taurin aus Cystamin. So lassen sich verschiedene Feststellungen über den Schwefelstoffwechsel des Gesamtorganismus chemisch erklären. Der „unphysiologischen“ Umwandlung von Cystin über Cystein-

säure in Taurin durch Bromoxydation nach Friedmann kann eine „physiologische“ Oxydation mit H_2O_2 an die Seite gestellt werden. — Die Oxydation von SH-Verbindungen in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Cu-Spuren führt zu einem tiefgreifenden Abbau. Thioglykolsäure z. B. wird bis zu Oxalat und Thiosulfat abgebaut. So erklärt sich wohl auch das gelegentlich beobachtete Auftreten von Thiosulfat im Harn von Hunden. Vortr. geht dann noch auf die alkalische Spaltung der Disulfide ein, worüber in dieser Zeitschrift kürzlich bereits berichtet wurde¹⁾. —

Chemische Gesellschaft Halle a. d. S.

Sitzung am 11. Juli 1934 im Hörsaal des Chemischen Institutes. Vorsitzender: R. Scholderer.

H. Stamm (nach Versuchen mit W. Hauer): „Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung.“

Nach den Untersuchungen anderer Autoren verläuft die Reduktion von Permanganat in alkalischerem Medium in zwei scharf getrennten Stufen, nämlich a) dem Übergang von Permanganat in Manganat und b) dem Abbau des Manganates zu Manganiit. Da a) nicht nur bei der von Holluta²⁾ gemessenen Reduktion durch Formiat, sondern in allen vom Vortr. untersuchten Fällen eine viel höhere Geschwindigkeit hat als b), lassen sich Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung erheblich schneller und glatter als nach dem bisher üblichen Verfahren durchführen, wenn man dabei auf die Stufe b) ganz verzichtet. Um die Reduktion des Permanganates genau an der richtigen Stelle, also sobald es in Manganat übergegangen ist, zu unterbrechen, wird der vorgelegten alkalischen Permanganatlösung Bariumnitrat (oder -chlorid) zugesetzt. Das bei der Reduktion entstandene Manganation wird dann als sehr schwer lösliches Bariummanganat gefällt, und zwar so vollständig, daß die überstehende Lösung bei Abwesenheit von Permanganat oder anderen farbigen Substanzen farblos erscheint. Das blaugrüne Bariummanganat setzt sich gut ab, im Gegensatz zum Mangandioxydhydrat, dessen Neigung zur Bildung von Suspensionen bei Titrationen bekanntlich sehr lästig ist. Wenn der größte Teil des vorgelegten Permanganats verbraucht ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit meist sehr klein. Um die Bestimmung trotzdem rasch zu Ende führen zu können, wird eine sehr kleine Menge Co-, Ni-, Cu- oder Ag-Salzlösung in die Vorlage gegeben. Unter intermediärer Bildung von höheren Oxyden (bzw. Peroxyden) beschleunigen diese auch sonst als Sauerstoffüberträger verwendeten Schwermetalle die Reaktion erheblich. Die bei der Titration zugesetzte Alkalimenge kann ziemlich groß sein, und für kurze Zeit kann sogar auf 40 bis 50° erwärmt werden (was aber selten notwendig ist), ohne daß Sauerstoffverluste durch „Selbstzersetzung“ des Permanganates eintreten. Das neue Titrationsverfahren bietet neben anderen Vorteilen den einer außerordentlich großen Zeitsparnis. Während bei der bisher üblichen Form der Titration mit alkalischer Permanganatlösung für die vollständige Oxydation beispielsweise von Hypophosphit, Methanol u. a. eine Wartezeit von 24 h und mehr vorgeschrieben wird, erfordert die „Permanganat-Baryt-Methode“ hierfür nur 1 bis 2 min. —

R. Scholderer (nach Versuchen mit G. Denk): „Über die Spaltung des Hyposulfits.“

Bergbauverein und Verein deutscher Eisenhüttenleute.

16. Vollsitzung des Kokereiausschusses am 8. Dezember 1933
in Essen.

Vorsitzender: Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. Pott.

Dr.-Ing. W. Schultes, Essen: „Die Mengenmessung im Kokereibetrieb in Theorie und Praxis⁴⁾.“ —

Dr. Koch, Groß-Ilse: „Nasse Gasreinigung nach dem Thylox-Verfahren.“

Der außerordentlich große Platzbedarf der üblichen Trockenreinigung gab einen Anreiz dazu, dieses Reinigungsverfahren entweder wesentlich zu verbessern oder neuere Reinigungsverfahren zu entwickeln. Nach einer Aufzählung

¹⁾ 47, 412 [1934].

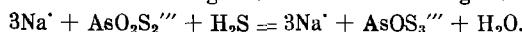
²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 102, 32, 276 [1922]; 113, 464 [1924].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 408 [1934].

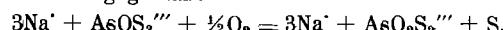
⁴⁾ Vgl. Chem. Fabrik 7, 85 [1934].

der einzelnen Naßreinigungsverfahren bespricht Vortr. die Arbeitsweise und die Betriebserfahrungen mit dem von der amerikanischen Koppers Comp. entwickelten Thyloxverfahren, bei dem der absorbierte Schwefelwasserstoff nach der Regenerierung der Lösung sofort als Reinschwefel in verkaufsfähiger Form erhalten wird.

Als Waschflüssigkeit dient hierbei eine Lösung von Natriumsulfoxyarsenat in Sodalösung. Die Absorption des Schwefelwasserstoffs erfolgt nach der Reaktionsgleichung



die Regenerierung gemäß:



Die optimale Reaktionstemperatur beträgt 35°, dabei erfolgt eine 99,7%ige Auswaschung, so daß bei einer restlosen Schwefelwasserstoffentfernung nur eine kleine Trockenreinigung nachgeschaltet zu werden braucht. Der abgeschiedene Schwefelschaum wird auf einem rotierenden Saugfilter entwässert, darauf eingeschmolzen und als Blockschwefel in den Handel gebracht. Die Ausbeute an Reinschwefel erfolgt zu rd. 85%; infolge der gleichzeitig erfolgenden quantitativen Bindung des Cyanwasserstoffs aus dem Gas werden fernerhin Natriumrhodanid und infolge einer weitergehenden Oxydation des Schwefels Natriumthiosulfat gebildet. Diese Ablauge entspricht in ihrer Giftigkeit etwa der einer 3%igen Chloratlösung und kann daher zur Unkrautvertilgung verwendet werden. Die Reinigung der Ablauge vom Arsengehalt erfolgt durch Ansäuern mit Schwefelsäure unter Gewinnung von Arsenpentasulfid, das daraufhin in frischer Sodalösung aufgelöst wird. Die Reinigungskosten betragen auf der Kokerei der Ilseder Hütte bei einer Belastung der Anlage mit nur 67% 0,68 RM./1000 m³ Gas. Eine Verbilligung des Verfahrens tritt dadurch ein, daß an Stelle der Sodazugabe dem Gas etwa 25 g Ammoniak je 100 m³ belassen werden, worauf die Betriebskosten nur noch 20–30 Pf./1000 m³ Gas betragen sollen. —

Diskussion: Dr. Schneider, Dr. Pott. —

Dr. H. Broche, Essen: „Möglichkeiten zur Leistungssteigerung der trockenen Gasreinigung.“

Während die Schwefelwasserstoffaufnahme durch die Reinigungsmasse verhältnismäßig schnell vorstatten geht, erfolgt die Regeneration der Masse mit dem dem Gas zugefügten Luftsauerstoff sehr langsam, so daß die Geschwindigkeit des Gasdurchgangs durch den Kasten 5–7 mm/s nicht überschreiten soll. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur der Trockenreinigung auf etwa 40–45° läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch wesentlich erhöhen. Aus diesen Gründen wurde das „kalt-warmer Reinigungsverfahren“ entwickelt. Bei diesem läßt man den ersten Reinigungskasten, der etwa 70–80% des Schwefelgehaltes bindet, bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, während die nachfolgenden Kästen indirekt auf 45° erwärmt werden. Man erreicht damit eine Leistungssteigerung der Reinigungsanlage auf ein Mehrfaches der ursprünglichen, die insbesondere für die Steigerung der Gasabgabe der Kokereien für die Ferngasversorgung von großer Wichtigkeit ist.

Im Anschluß daran gab Vortr. einen Überblick über die bei der Trockenreinigung stattfindenden Nebenreaktionen und wies auf die Bedeutung der Extraktion der Reinigungsmasse unter Gewinnung von Reinschwefel und wiedergebrauchsfähiger Masse hin. —

RUNDSCHEU

Preisausschreiben der Universität Königsberg i. Pr. Für den neuen Preis der Stiftung ehemaliger Studiengesellen der Albertina¹⁾, nach der alljährlich am 20. Juli die besten Arbeiten preisgekrönt werden (300,— RM.), wurde folgendes Thema ausgegeben: „Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse auf pharmazeutisch wichtige Stoffe (Experimentalarbeit).“ Der Wettbewerb ist nur Studierenden der Albertus-Universität offen. Die Arbeiten sind bis zum 20. Juni 1935 in Begleitung einer versiegelten Karte mit dem Namen des Verfassers und einem Kennworte, das auch auf die Titelseite der Arbeit und auf den Umschlag der Karte zu schreiben ist, an den Dekan der betreffenden Fakultät einzureichen. (16)

¹⁾ Diesjährige Preisträger diese Ztschr. 47, 556 [1934].