

154. Franz Fischer und Wilhelm Gluud:

Kohlenextraktion mit flüssiger schwefliger Säure.

[Mitteilung a. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Ruhr.]

(Eingegangen am 17. Mai 1916.)

Für die wissenschaftliche Erforschung der Kohle ist es, wenn man eindeutige Resultate erhalten will, Haupterfordernis, die ursprünglich in der Kohle enthaltenen Substanzen in unveränderter Form heraus zu isolieren. Von allen Methoden hierzu hat die Extraktion bislang noch am besten dieser Forderung entsprochen.

Für die Isolierung der flüchtigsten und subtilsten Substanzen fehlt es indessen noch an einem Gegenstück zu der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen, recht kräftigen Extraktionsmethode. Gegen die bisher übliche Extraktionsmethode läßt sich manches einwenden.

Zunächst bringen alle bis jetzt bekannten Extraktionsverfahren die Kohle mit einem organischen Lösungsmittel zusammen, d. h. während man nach organischen Substanzen sucht, setzt man in großen Mengen organische Mittel (z. B. Benzol) künstlich zu. Zweitens wird bei diesen Extraktionsmethoden gewöhnlich längere Zeit bei höherer Temperatur, meist dem Siedepunkt des Lösungsmittels, gearbeitet, um eine erträgliche Ausbeute zu erzielen, oder, falls dies nicht geschieht, wird in der Regel nachher zur Gewinnung des Extraktes die Lösung beim Abdampfen des Lösungsmittels längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt. Drittens liegt es in der Natur der Extraktionsmethode, und bei der Kohle gilt dieses ganz besonders, daß man im Verhältnisse zur Extraktmenge unverhältnismäßig große Mengen Lösungsmittel anwendet. Infolgedessen reichern prozentual kleine organische Verunreinigungen des Lösungsmittels sich im Extrakt in unverhältnismäßig großer Menge an und stören das Bild. Auch wird die Erkennung von nur in kleinster Menge im Extrakt enthaltener Substanz, insbesondere wenn sie leichter oder gleich flüchtig ist wie das Lösungsmittel, sehr schwierig.

Das Problem war also, ein, wenn möglich, anorganisches Lösungsmittel zu finden, das hinreichend Substanz aus der Kohle in Lösung bringt, das die Substanz der Kohle nicht angreift, das sich bei niedrigerer Temperatur, wo möglich unter 0°, restlos entfernen läßt und keinerlei organische Verunreinigungen im Extrakt zurückläßt. — Es ist uns gelungen, ein Mittel, das diesen zahlreichen Ansprüchen einigermaßen gerecht wird, in der flüssigen schwefligen Säure zu finden¹⁾.

¹⁾ Von den vielen angestellten Versuchen mag erwähnt werden, daß sich u. a. auch das flüssige Ammoniak als höchst unbefriedigend erwies, da es der Kohle gegenüber zu wenig lösende Kraft besitzt.

Wir sind uns bewußt, daß die schwellige Säure nur auf bestimmte Klassen der organischen Verbindungen stark lösend wirkt. Immerhin dürften gerade die empfindlicheren Substanzen unter den ungesättigten Verbindungen zu suchen sein und daher auch im Schwefligsäure-Extrakt sich vorfinden.

Im Laufe der Arbeit hat sich indessen gezeigt, daß die Bewältigung der apparativen Schwierigkeiten zur Durchführung unserer Versuche doch sehr viel zeitraubender war, als wir ursprünglich gedacht hatten, und dieses ist der Grund, warum wir schon jetzt mit einem kurzen Bericht an die Öffentlichkeit treten, um uns dadurch ein ruhiges Fortarbeiten zu sichern. — Wir haben zunächst in Einschlußröhren, dann in Druckflaschen, dann im Eisengefäß und dann unter Zuhilfenahme eines eigens für diesen Zweck konstruierten Extraktionsapparates gearbeitet, mußten uns aber überzeugen, daß auf diesem Wege auch noch nicht mit genügender Leichtigkeit hinreichende Extraktmengen zu erhalten waren, um eine systematische Durchforschung des Extraktes zu beginnen. Wir sind daher zurzeit damit beschäftigt, unsere Versuche in sehr viel größerem Maßstabe zu wiederholen, was jedoch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

I. Versuche mit Steinkohle.

Die überraschendste Erscheinung bei der Behandlung der Steinkohle¹⁾ mit schwelliger Säure ist nun die, daß die Kohle durch die Berührung mit der schwelligen Säure anfängt, gelinde aufzuquellen und dabei vollständig ihren inneren Zusammenhang verliert, sodaß sie schon beim geringsten Schütteln in der Flüssigkeit in staubfeine Teilchen zerfällt. Man kann dieses im Glasrohre sehr schön beobachten. Wir haben dieselbe Beobachtung bei andern Kohlesorten gemacht: Anthracit-Magerkohle, halbfette Eßkohle, auch zwei andre Fettkohlen zerfielen ebenso glatt; Anthracit selbst macht eine Ausnahme, und merkwürdigerweise auch eine an flüchtiger Substanz sehr reiche Gasflammkohle. Cannelkohle ist gegen schwellige Säure sehr beständig und gibt auch nur sehr viel weniger an das Lösungsmittel ab. — Sorgt man durch vorsichtiges Arbeiten dafür, daß die Steinkohle in ihrer ursprünglichen Form einigermaßen erhalten bleibt, so kann man auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels beobachten, daß sie ihre innere Festigkeit vollkommen verloren hat und schon bei leiser Berührung in staubfeines Pulver zerfällt. Offenbar löst also die schwellige Säure für die Verkittung der Kohlesubstanz sehr wesentliche Stoffe heraus. Bei der Benzolextraktion, auch nachdem

¹⁾ Zur Anwendung kam dieselbe fette Kohle von der Zeche Osterfeld, die in der vorstehenden Abhandlung erwähnt wurde.

der Kohle über $6\frac{1}{2}$ % Extrakt schon entzogen waren, haben wir diese auffällige Erscheinung nicht beobachtet.

In Berührung mit der Kohle färbt sich die flüssige schweflige Säure sehr bald gelb bis rotgelb; ist das Lösungsmittel stark an Extrakt angereichert, so ist die Lösung tief bordeauxrot, ohne indessen besondere Fluorescenz zu zeigen. Nach dem Abdunstenlassen der schwefligen Säure bleibt neben Wasser ein ganz tief dunkelrotes, schweres, aber ziemlich bewegliches Öl zurück. Nach dem Behandeln mit kalter Bicarbonatlösung läßt sich hieraus mit Wasserdampf ein leichtes, schwach fluorescierendes Öl abtreiben von angenehm petroleumartigem Geruch. Durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit Petroläther konnten weitere goldgelbe, ölige Produkte, die, wie es scheint, von 200—350° ohne Zersetzung destillieren und unverändert an der Luft haltbar sind, erhalten werden. Mehr können wir über die Produkte einstweilen nicht sagen, da die Versuche mit zu kleinen Mengen ausgeführt werden mußten¹⁾.

Immerhin ist sicher, daß der mit schwefliger Säure bei niedriger Temperatur gewonnene Extrakt im Gegensatze zu dem mit Benzol bei 275° gewonnenen Extrakt unvergleichlich viel ärmer an fester Substanz ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser mit schwefliger Säure erhaltene Extrakt Aufschlüsse auch hinsichtlich der optischen Aktivität der Kohle liefern wird, und wir möchten daher, vor dem wir weiteres über die erhaltenen Produkte mitteilen, erst die Versuche noch in größerem Maßstabe wiederholen.

II. Versuche mit Braunkohle.

Wir haben oben darauf hingewiesen, daß die flüssige schweflige Säure im Vergleiche zum Benzol auswählend extrahiert, und zwar, daß der Schwefligsäure-Extrakt dünnflüssiger und ärmer an fester Substanz ist als der von uns gewonnene Benzolextrakt. Etwas Analoges können wir bereits bezüglich der Extraktion der Braunkohle mitteilen. Während nämlich Benzol aus Braunkohle das sogenannte rohe Montanwachs, ein Gemenge eines wirklichen Wachses mit ausgesprochenen Harzen, herauslöst, hinterläßt der mit kalter schwefliger Säure gewonnene Extrakt der Braunkohle ein typisches Harz. Wir werden auch die Extraktion der Braunkohle mit schwefliger Säure noch weiter bearbeiten.

¹⁾ Die Ausbeute an Extrakt beträgt etwa $\frac{1}{2}$ % der angewandten Kohle.