

### 155. Franz Fischer: Die Überführung der Steinkohle in lösliche Stoffe durch Ozon.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 19. Mai 1916.)

Beim Überleiten von Ozon über westfälische Steinkohle (Fettkohle der Zeche Osterfeld, Flöz Albert, 585 m Teufe, 1.9 % Asche und 78 % Koksasbeute) bemerkte ich, daß bei Zimmertemperatur die Oberfläche der Kohle einen ganz schwach bräunlichen Anflug bekam. Nach mehreren Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Nachdem der Geruch des Ozons verflogen war, roch die Kohle eigenartig an Caramel erinnernd: In kaltem, destilliertem Wasser löste sich der bräunliche Belag der Oberfläche mit tiefbrauner Farbe auf. Die Lösung reagierte sauer. Wurde die ozonisierte Kohle in Natriumcarbonatlösung gebracht, so trat beim Erwärmen Gasentwicklung auf, und es entstand eine noch dunklere Lösung als bei Anwendung von destilliertem Wasser<sup>1)</sup>.

Nach der wohl richtigen Ansicht von Burgess und Wheeler<sup>2)</sup> besteht die Steinkohle aus zwei, bezüglich der Herkunft prinzipiell verschiedenen Bestandteilen. Als der eine gilt ihnen das Umwandlungsprodukt der früheren Cellulose und Ligninsubstanzen, welche bei der Kohlendestillation Methan und Wasserstoff liefern. Der andere Bestandteil, der durch mehr oder weniger weitgehende Zersetzung der früheren Harz- und Gummiarten entstanden sein soll, und nach meiner Meinung auch die Umwandlungsprodukte der früheren Wachse und Fette enthält, ist bei der Kohlendestillation der eigentliche Teerbildner. Diese zweite Substanz ist aber bei den Steinkohlen, wie man aus der Extrahierbarkeit schließen kann, der bei weitem geringere Bestandteil und dürfte im allgemeinen höchstens  $\frac{1}{10}$  je nach dem Charakter der Kohle ausmachen. Der Hauptbestandteil der Steinkohle aber ist das Umwandlungsprodukt der früheren Cellulose, die andere Substanz gewissermaßen nur ein Verkittungsmittel.

Es war deshalb für die Bedeutung des Wasserlöslichwerdens der Steinkohle sehr wesentlich, daß festgestellt wurde, ob die Kohle durch Ozonbehandlung in der Hauptmasse löslich wird, oder ob nur einige Prozente davon in Lösung gehen. Im letzteren Falle hätte man denken können, daß es sich nur um Veränderungsprodukte von Teilen der oben erwähnten zweiten Substanz handelt, so wie ja auch die

<sup>1)</sup> Kontrollversuche mit unbehandelter Kohle ergaben keinerlei gefärbte Lösung, weder mit Wasser noch mit Natriumcarbonat.

<sup>2)</sup> Journ. of Gaslight 1911, 25. (Vergl. auch Hinrichsen, Chemie der Kohle, S. 91.)

3–5 % Teer, die die Steinkohle im Durchschnitt gibt, im wesentlichen als Veränderungsprodukte der zweiten Substanz zu betrachten sind.

#### Dauerversuch.

9.6 g der oben erwähnten Kohle wurden auf das Feinste gepulvert und in einer Literflasche in destilliertem Wasser aufgeschwemmt gehalten<sup>1)</sup>. Die Flasche wurde in wagerechter Lage um ihre Längsachse mittels Rollenantriebes dauernd gedreht, um ein Absetzen der Kohle zu verhindern. Durch ein bis in die Tiefe der Flasche reichendes Glasrohr wurde Bomben-Sauerstoff eingeleitet, der in einem Siemensschen Zehnröhrenapparat ozonisiert war. Der Versuch fand bei Zimmertemperatur statt.

Erste Ozonisierung: Nach 14 Stunden wurde der Inhalt der Flasche filtriert. Auf dem Filter blieb die unaufgelöste Kohle, und ihr Gewicht betrug nach dem Trocknen 7.7 g, hatte also um 1.9 g abgenommen. Das Filtrat war schwarzbraun und ganz klar. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad betrug der in der Hitze weiche, in der Kälte aber spröde, schwarzbraune Rückstand 2.0 g. Im letzten Stadium des Abdampfens entweichende Dämpfe reagierten deutlich sauer und rochen stechend. Der erkaltete Rückstand riecht stark nach Caramel.

Zweite Ozonisierung: Die getrockneten 7.7 g Kohle wurden abermals mit destilliertem Wasser 24 Stunden weiter ozonisiert. Ergebnis: weiterer Gewichtsverlust der Kohle 2.5 g, Gewicht des eingedampften braunen Filtrates 2.6 g. Geruch: Caramel.

Dritte Ozonisierung: Alles wie oben, Dauer 15 Stunden, weitere Gewichtsabnahme der Kohle 1.2 g, Abdampfrückstand 1.2 g.

Vierte Ozonisierung: Dauer 40 Stunden, weitere Gewichtsabnahme der Kohle 2 g, Abdampfrückstand 2.4 g.

Fünfte Ozonisierung: Dauer 20 Stunden, weitere Gewichtsabnahme der Kohle 0.7 g, Eindampfrückstand 0.6 g. Das Auswaschen der Kohle ging dieses Mal sehr schnell. Der Eindampfrückstand war etwas heller braun gefärbt als früher, übriges Verhalten wie sonst, Geruch ebenfalls nach Caramel.

Sechste Ozonisierung: Dauer 20 Stunden. Während bei allen früheren Ozonisierungen starke Schaumbildung in der Flasche aufgetreten war, blieb sie dieses Mal aus. Weitere Gewichtsabnahme der Kohle 0.6 g, Abdampfrückstand 0.4 g, Farbe wie bei der fünften Ozonisierung.

<sup>1)</sup> Wasser wurde angewendet, um die Bildung explosiver Ozonide zu vermeiden und um die nicht angegriffene Kohle durch Auflösen des Reaktionsprodukts für weiteren Angriff durch das Ozon immer wieder bloßzulegen.

Von den ursprünglich angewendeten 9.6 g Kohle waren also nur noch 0.7 g übrig. **Es hatten sich also über 92 % der Kohle aufgelöst.** Andererseits waren 9.2 g wasserlösliches Reaktionsprodukt entstanden. Es ist somit der Beweis erbracht, daß der Hauptbestandteil der Kohle, das Umwandlungsprodukt der ehemaligen Cellulose, in eine wasserlösliche Substanz mit Ozon umgewandelt werden kann<sup>1)</sup>. Obwohl ich an die Einheitlichkeit der Substanz nicht glaube, möchte ich doch in Kürze die bisher ermittelten Eigenschaften anfügen. Farbe dunkelbraun, Geruch nach Caramel, Geschmack stark sauer. Die Substanz ist hygroskopisch und zwar zerfließlich, löslich in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aceton und nur wenig in Äther. In sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln scheint sie nicht löslich zu sein, mit Petroläther wird sie aus alkoholischer Lösung ausgefällt. In Ammoniak und den übrigen Alkalien ist sie mit besonders dunkler, in Säuren mit hellerer Farbe löslich. Mit den Acetaten der Erdalkalien und der Schwermetalle gibt sie Niederschläge.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Hauptmenge der Substanz eine Säure ist, entstanden durch primäre Bildung von Ozoniden, die nachträglich durch Wasser zersetzt wurden, Vorgänge, wie sie beim Abbau des Kautschuks zu Lävulinsäure<sup>2)</sup> von Harries beschrieben worden sind. Der Gegenstand wird bei Steinkohle und auch bei Braunkohlen im Institut weiter verfolgt werden.

Wenn man bedenkt, daß bis heute der Hauptbestandteil der Steinkohle, wenn man ihn überhaupt verarbeitet, lediglich in Koks umgewandelt wird, so ersieht man die Wichtigkeit der Aufgabe, die Hauptmasse der Kohle in Produkte umzuwandeln, mit denen die Chemie weiter arbeiten kann.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1916.

---

<sup>1)</sup> Die in der Literatur bisher beschriebenen Oxydationsmethoden der Kohle mit Salpetersäure, Permanganat und dergleichen führen zu ganz anderen Produkten und ganz geringen Ausbeuten. So erhielt Friswell (Ch. Z. 1892, I 204) mit konzentrierter Salpetersäure aus 90 g Kohle 12.5 g Rückstand, der beim Erhitzen verpufft, und den er für ein Nitroprodukt hält. Behandlung der Kohle mit 3-prozentiger Wasserstoffperoxydlösung ergibt, wie ich mich selbst überzeugt habe, keine Auflösung der Kohle, sondern das  $H_2O_2$  zersetzt sich allmählich katalytisch unter  $O_2$ -Entwicklung.

<sup>2)</sup> B. 38, 1195 [1905].