

scheinen verlockend, viel eher bietet der chemische Aufbau Möglichkeiten industrieller Ausnützung.

Die technischen Aufgaben der Zellstoffindustrie werden zum Teil durch Zusammenarbeit mit der Maschinen- und Apparatebauindustrie, zum Teil durch den Laboratoriums- und Betriebsversuch gefördert. Unterstützt wird diese Tätigkeit durch zahlreiche vorzügliche Fachblätter, durch den Unterricht der Gewerbehochschule in Cöthen mit einer papiertechnischen Abteilung, an der Technischen Hochschule Darmstadt mit einer papiertechnischen Abteilung und einem Institut für Cellulosechemie, durch die Untersuchungen in der Forstlichen Hochschule Eberswalde mit dem Institut für Holz- und Zellstoffchemie, die systematische Aussprache im Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Zur Bearbeitung der wissenschaftlichen Fragen wird nach dem Kriege die Gründung eines Kaiser Wilhelm-Instituts für Zellstoff-Forschung geplant.

Was die Gründer des Vereins gewollt haben, ist erreicht worden. Seine Macht und sein Einfluß entsprechen der industriellen Kraft. Das wußte auch die vergleichsweise kleine Schar, die zur Gründungsfeier zusammenkam.

Man muß die Feste feiern, wie sie fallen. Ein Fest in Deutschland kann heute kein frohes sein. Das erklang in den Ansprachen, die der Vorsitzende, Direktor O. Clemm, der Vertreter des Reichswirtschaftsministeriums, Staatssekretär Trendelenburg, und für den Reichsverband der Deutschen Industrie Geheimrat Kastl, hielten. Aber niemand konnte doch den festen Willen zum Leben verkennen, den die Beharrlichkeit in der Gegenwart und das Vertrauen auf späteren Wiederaufstieg sichern. Dem Idealismus der Wissenschaft getreu betonten deren Vertreter stärker ihre Hoffnungen, wenn auch sie den harten Boden der Wirklichkeit wohl erkannt haben. Die Überreichung des Diploms eines Ehrendoktors der Technischen Hochschule Darmstadt an Herrn Otto Clemm bereitete jedermann reine Freude.

[A. 149.]

## Über die Entstehung der Kohlen.

Von Prof. Dr. E. BERL, Dipl.-Ing. A. SCHMIDT und Dipl.-Ing. H. KOCH,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 30. Oktober 1930.)

In einer früheren Arbeit haben wir<sup>1)</sup> über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser berichtet. Wir haben diese Arbeit fortgesetzt und in gleicher Weise auch Lignin und Fichtenholz mit Wasser unter Druck auf Temperaturen bis 350° erhitzt.

Die erhaltenen künstlichen Kohlen bilden schwarze, pulverige Massen. Preßt man diese Kohlen — zweckmäßig unter Erwärmen auf 200 bis 250° — zusammen, so erhält man aus der inkohlten Cellulose und aus dem inkohlten Holz feste, steinkohlenähnliche Massen. Das inkohlte Lignin gibt unter gleichen Umständen wohl auch eine zusammenhängende, aber ziemlich spröde, leicht zerbrechliche Kohle.

Die Ursache für das verschiedene Verhalten dieser Kohlen beim Pressen ist in der Menge der löslichen Extraktstoffe zu suchen. So lassen sich aus der Cellulosekohle mit Benzol etwa 15%, mit Aceton etwa 33% lösliche Bitumen-Stoffe extrahieren, während die Ligninkohle fast keinen Extrakt liefert. Das Bitumen der Kohle muß also nicht, wie Terres<sup>2)</sup> dies annimmt, vornehmlich aus eiweißartigen Stoffen entstanden sein. Parallel mit den Extraktausbeuten laufen auch die Ausbeuten an Urteer bei der Tieftemperaturschwelung (500 bis 550°).

Die Cellulosekohle liefert trotz Anwendung des aliphatischen Ausgangsmaterials einen sehr phenolreichen Urteer. Ferner bildet die Cellulosekohle bei der Hochtemperaturverschmelzung (1050 bis 1150°) erheblich mehr Teer (4—5%) als die Ligninkohle (etwa 1,5%). Diese stickstoff- und schwefelfreien Teere enthalten dieselben charakteristischen Bestandteile wie die Steinkohlenteere (Benzol, Naphthalin, Anthracen). Nach unseren Untersuchungen ist die Cellulosekohle mit der Ligninkohle nicht, wie Bergius<sup>3)</sup> angenommen hat, identisch.

Die inkohlte Cellulose zeigt dieselben grundsätzlichen Eigenschaften wie die Steinkohlen (abgesehen von den Schwefel- und Stickstoffgehalten, die sich experimentell leicht hineinbringen lassen). Nur fehlt allen diesen durch Druckerhitzung mit Wasser hergestellten Kohlen eine wichtige Eigenschaft: die Backfähigkeit.

Der erhaltene Koks ist immer schwarz und pulverig.

Inkohlt man aber die Cellulose in schwach alkalischem Medium ( $\approx \frac{1}{20}$  NaOH,  $\approx 0,8\%$  Ammoniak), so erhält man eine Kohle, die einen backenden, silberglänzenden, festen Koks liefert. Nach der Extraktion mit Benzol verschwindet die Backfähigkeit der Kohle. Es ist nach unserer Auffassung zum ersten Male gelungen, aus einem für den Aufbau der Humuskohle in Betracht kommenden Ausgangsstoff, der Cellulose, eine Kohle zu erzeugen, welche in allen Stücken — Glanz, Extrakt, Urteer- und Sekundärteerbildung, Verkokungsfähigkeit — der natürlichen Kohle entspricht. Beim Lignin läßt sich unter den gleichen Versuchsbedingungen eine derartige Kohle nicht herstellen. Der Koks der Ligninkohle ist immer schwarz und pulverig. Auch eine höhere Alkalikonzentration des Inkohlungsmediums führt hier nicht zum Ziel. Erhöht man dagegen die Alkalikonzentration bei der Inkohlung der Cellulose noch weiter (etwa auf  $\frac{1}{5}$  NaOH), so erhält man zähflüssige, asphaltartige Produkte.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß der pH-Wert des Inkohlungsmediums bei den backenden Kohlen vermutlich  $>7$  war, und daß die Ursache des Backens der Kohle auf Bestandteile zurückzuführen ist, die bei der Inkohlung der Cellulose in alkalischem Medium entstanden sind. Es sind demnach nicht Stickstoffverbindungen, wie u. a. Terres<sup>2)</sup> dies annimmt, hierfür verantwortlich.

Die Herstellung solcher stickstoff- und schwefelfreien Modellkohlen und Modellkoke weist nun auf einen neuen Weg zur Erforschung der Ursache der Backfähigkeit der Kohlen hin, der manche Fragen in einem neuen Licht erscheinen läßt.

Wir haben<sup>4)</sup> festgestellt, daß die Inkohlung der Cellulose mit Wasser über Abbauprodukte der Cellulose (Hydrocellulose, Cellulosedextrine, Glucose) führt. Vermutlich findet nun in alkalischem Medium eine Umlagerung der gebildeten Zucker im Sinne der Nefschen

<sup>1)</sup> E. Berl u. A. Schmidt, LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928].

<sup>2)</sup> Terres, Gas- u. Wasserfach 73, 1 [1930].

<sup>3)</sup> Bergius, Naturwiss. 16, 1 [1928].

<sup>4)</sup> E. Berl u. A. Schmidt, LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928].

Arbeiten<sup>2)</sup> statt. Diese Umlagerungsprodukte liefern bei der weiteren Druckerhitzung die Stoffe, welche die Ursache für die Backfähigkeit der Kohle sind. So liefert beispielsweise Schleimsäure durch Druckerhitzung mit Wasser ebenfalls ein kohleähnliches Produkt, das einen backenden Koks gibt. Daß die Bildung von saccharinsäureähnlichen Stoffen als Zwischenstufen die wahrscheinliche Ursache dieses Verhaltens ist, geht auch daraus hervor, daß die alkalische Reaktion am Anfang der Inkohlung vorhanden sein muß. Ob die alkalische Reaktion des Inkohlungsmediums auf Grund der Taylorschen Anschauungen durch das Verhalten des OH-Ionen abgebenden, als Permutit wirkenden Deckgebirges zu erklären ist, oder ob vielleicht Abbauprodukte der Eiweißstoffe des Faulschlammes (Ammoniak, Soda) die Ursache des  $p_{\text{H}}$ -Wertes  $> 7$  waren, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Wir haben in gleicher Weise, wie oben beschrieben, die Bitumenbildner der Braunkohle (Harze und Wachse) mit Wasser „inkohlt“ und erhielten Produkte, die ganz ähnliche Kennzahlen aufweisen wie das Montanharz und Montanwachs. Die weitere Inkohlung bei höheren Temperaturen führt nicht zu unlöslichen Produkten, so daß unserer Ansicht nach das Fehlen des Montanwachses in der Steinkohle nicht durch Unlöslichwerden dieser Stoffe infolge Polymerisation beim Übergang von Braunkohle in Steinkohle erklärt werden kann, wie Engler und Tausz<sup>3)</sup> dies annehmen. Es ist uns, entgegen den

Versuchen von Erdmann<sup>7)</sup>, nicht gelungen, durch weitere Inkohlung von Braunkohle steinkohlenähnliche Produkte zu erhalten. Auch erhält man durch Druckerhitzung von Braunkohlen sowohl im sauren, als auch im alkalischen Medium Kohlen, die keinen backenden Koks liefern, so daß wir auf Grund unserer bisherigen Versuche folgendes annehmen:

Eine Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle durch weitere Inkohlung hat nicht stattgefunden, sondern Braunkohle und Steinkohle sind aus verschiedenen Urstoffen entstanden. Den Urstoff für die Steinkohlen haben wohl hauptsächlich niedere, ligninarme Pflanzen ohne harz- und wachstproduzierende Organe geliefert, so daß die Humuskohlen aus der Cellulose entstanden sind. Wir können Terres<sup>8)</sup> nicht folgen, der annimmt, daß die backenden Steinkohlen im wesentlichen aus Eiweißstoffen entstanden seien. Für die Sapropelkohlen mag das zutreffen, nicht aber für die Humuskohlen, die einen verhältnismäßig geringen Stickstoffgehalt aufweisen. Bei der Inkohlung von Eiweißstoffen erhielten wir keine festen, kohleähnlichen, sondern ölige Produkte.

Für die Braunkohlenbildung dagegen wird wohl hauptsächlich Holz den Urstoff geliefert haben, so daß hier sowohl die Cellulose und besonders auch das Lignin als Ausgangsstoff in Frage kommen.

Wir werden über unsere Versuchsergebnisse an anderer Stelle ausführlich berichten. [A. 148.]

<sup>2)</sup> Nef, LIEBIGS ANN. 376, 1 [1910].

<sup>3)</sup> Engler u. Tausz, Ztschr. angew. Chem. 34, 308 [1921].

<sup>7)</sup> Erdmann, Brennstoff-Chem. 5, 177 [1922].

<sup>8)</sup> Terres, Gas- u. Wasserfach 73, 1 [1930].

## Über die Bestimmung der Siedepunkt- und Destillationskurve von Salzsäure-Wasser-Gemischen.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. H. STAUDINGER<sup>1)</sup>,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 25. Juli 1930.)

Siedepunkte und Dampfdrucke von Salzsäure-Wasser-Gemischen sind von Roscoe und Dittmar<sup>2)</sup> bestimmt worden. Sie fanden den eutektischen Punkt der Siedekurve bei 110°, entsprechend einer Lösung mit 20,24 Gew.-% Chlorwasserstoff. Durch Arbeiten von Foulk und Hollingsworth<sup>3)</sup> sowie Oeman<sup>4)</sup> wurde dieses Ergebnis bestätigt. Es wurden für den Siedepunkt von 110° eutektische Gemische von 20,17 bzw. 20,24 Gew.-% Chlorwasserstoff gefunden. Abgesehen von Angaben über einzelne Punkte der Siedekurve wässriger Salzsäure, die von Wruski, Sawaritzky und Scharloff<sup>5)</sup> gemacht wurden, finden sich im Schrifttum Untersuchungen von Yannaki<sup>6)</sup>, die sich auf das Gebiet von 0–28%iger Salzsäure beschränken. Dohzalek<sup>7)</sup> bestimmt die Wassergehalte einiger konzentrierter Salzsäuren, erhält dabei jedoch Unterschiede von 30–40% bei gleichen Versuchen. Über umfangreiche Arbeiten berichten Carrière und Arnand<sup>8)</sup>, die das System Salzsäure-Wasser von 0–41,92% HCl untersuchen.

Da in der modernen Technik, z. B. Holzaufschluß, nach Willstätter-Bergius starke Salzsäuren verwendet werden, da andererseits bei manchen Prozessen, z. B. bei Silicat- und Glaserzeugung aus Kochsalz, recht verdünnte Salzsäuren entstehen würden (siehe die Mitteilung Seite 1006 dieser Zeitschrift), war es geboten, eine genaue Überprüfung der Siedekurve von Chlorwasserstoff von geringen bis hohen Chlorwasserstoffgehalten der flüssigen Phase vorzunehmen. Daher wurden in vorliegender Arbeit die Siedepunkt- und Destillationskurve von Chlorwasserstoff-Wasser-Gemischen von 0–62,73% HCl-Gehalt bestimmt.

Die Methodik der Untersuchung ist ähnlich der wie sie von Berl und Samtleben<sup>9)</sup> bei der Untersuchung des Systems Salpetersäure-Wasser und Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser angewendet worden ist. Eine Säure mit bestimmtem Salzsäuregehalt wird zum Sieden gebracht. Das Mittel aus den Gehalten der Ausgangs- und Rückstandssäure wird als Prozentgehalt der flüssigen Phase eingesetzt. Die Untersuchung des Kondensates ergibt die Zusammensetzung der Dampfphase, welche mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht.

### Versuchsanordnung:

Die für die Destillation der Säuren niedriger Konzentration benutzte Apparatur ist aus der Arbeit Berl und Samtleben<sup>9)</sup> ersichtlich.

Der Destillationskolben befindet sich in einem doppelwandigen Ofen, der mit gegenüberliegend angebrachten

<sup>9)</sup> Berl u. Samtleben, Ztschr. angew. Chem. 35, 201 [1922].

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns.

<sup>2)</sup> Roscoe u. Dittmar, Ann. Physik Chem. 112, 327.

<sup>3)</sup> Foulk u. Hollingsworth, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1220.

<sup>4)</sup> Oeman, Svensk Kem. Tidskr. 36, 223, 322.

<sup>5)</sup> Wruski, Sawaritzky u. Scharloff, Phys. Chem. 112, 97.

<sup>6)</sup> Yannaki, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 174.

<sup>7)</sup> Dohzalek, Ztschr. physikal. Chem. 26, 321.

<sup>8)</sup> Carrière u. Arnand, Compt. rend. Acad. Sciences 179, 1265 [1924].