

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 393—400

Aufsatzteil

4. Juli 1913

## Künstliche Kohle aus dem Holzdämpfer.

Von Prof. Dr.-Ing. Emil Heuser.

(Eingeg. 26.5. 1913.)

Im vorigen Jahre hatte ich Gelegenheit<sup>1)</sup>, aus einem stehenden Holzdämpfer eine schwarz gefärbte Masse zu entnehmen, die zur Untersuchung einlud. Sie fand sich in gleichmäßig dicker Schicht im Kondensraum des Dämpfers unterhalb des Siebbodens und war so hart, daß sie nur mit Hilfe eines Meißels herausgeschlagen werden konnte.

Diese eigenartige Ablagerung, die sich während einer Zeit von 6—7 Jahren gebildet hatte, sah ganz so aus wie natürliche Kohle, war aber in Form, Farbe und Härte nicht ganz einheitlich: Ein Teil war bröcklig, porös und hatte die Farbe der Braunkohle, ein anderer war sehr hart, dicht und schwarz wie anthrazitische Steinkohle. Beim Auseinanderschlagen erkannte man auch im Bruch diese verschiedenen harten und ungleich gefärbten Teile in eigenartiger Schichtung.

An einer anderen Stelle der Masse fand man unter den Schichten aber eine, die über ihre Entstehung keinen Zweifel ließ: diese Schicht war viel weicher und heller als die andern und ließ die Faser des Holzes deutlich erkennen. Bei näherer Prüfung ergab sich, daß diese Schicht nur wenig verändertes Holz war. Man muß also annehmen, daß hier eine künstliche Kohle aus Holz entstanden ist, aus Stücken und Splittern, die von den Rundhölzern durch das Sieb auf den Boden des Dämpfers fallen. Das Dämpfwasser, das sich während des Dämpfens bildet und hauptsächlich Ligninstoffe, Harz, Zucker und organische Säuren — wenn auch nur in geringer Menge — enthält, wurde während des Dämpfens fortwährend abgelassen. Daher entfällt die sich zunächst aufdrängende Vermutung, im Dämpfer verbleibende Laugenreste hätten sich allmählich so sehr an organischen Stoffen angereichert, daß schließlich jene feste Masse entstehen konnte. Dagegen ist es möglich, daß die Lauge die am Boden liegenden Holzteile immer von neuem durchtränkt und ihnen gelöste organische Stoffe einverleibt hat. So unterstützte sie die Umwandlung des Holzes. Die vollständige Veränderung des Holzes aber unter Verlust seiner Faserform kann somit nur durch das Dämpfen selbst verursacht worden sein, und zwar durch das jahrelang währende Dämpfen mit luft-, also sauerstoffhaltigem Dampf bei einem Druck von etwa 5 Atmosphären.

Die Annahme, daß wir es beim Dämpfen des Holzes mit einer beginnenden Verkohlung zu tun haben, gewinnt hierdurch an Wahrscheinlichkeit. Die Möglichkeit einer solchen Verkohlung hat ja schon Wislizenius<sup>2)</sup> gezeigt, als er überhitzen Wasserdampf auf Holz bei verhältnismäßig hoher Temperatur einwirken ließ. Beim Dämpfen von Holz zum Schleifen hat man allerdings eine viel niedrigere Temperatur. Offenbar aber ist jene hohe Temperatur nicht notwendig, um eine Verkohlung zu bewirken, wenn man nur den Dampf lange genug einwirken läßt. Erhöht man den Druck des Dampfes um einige Atmosphären, so wird sich die Zeit, nach der eine Verkohlung eintreten kann, wesentlich verkürzen lassen.

Daß hier mit Recht von Kohle gesprochen werden kann, sollte eine genauere Untersuchung zeigen. Diese wurde zusammen mit Herrn Laue im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule ausgeführt. Um in der chemischen Zusammensetzung vielleicht Unterschiede zu entdecken, die der äußerlichen Verschiedenheit der Kohle entsprachen, wurden zunächst die beiden Arten getrennt unter-

sucht. Einige Ergebnisse bestätigten die Vermutung, daß bei der porösen heller gefärbten Masse die Verkohlung nicht so weit fortgeschritten war wie bei der dichteren und schwarzen Masse. Die Elementaranalyse gab Aufschluß über den Verkohlungsgrad überhaupt und zeigte zugleich einen Unterschied im Gehalt an Kohlenstoff. Wenn dieser auch nicht sehr groß ist, so muß man ihn doch als einen Beweis für den ungleichen Verkohlungsgrad ansehen. Die poröse braune Kohle hatte im Mittel 63,85%, die dichte schwarze Kohle 64,51% Kohlenstoff; der Wasserstoff betrug bei beiden im Mittel 4,66%:

- I. 0,1240 g (poröse) Kohle ergaben 0,2910 g  $\text{CO}_2$  und 0,0530 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 64,00% C und 4,75% H.
- II. 0,1173 g (poröse) Kohle ergaben 0,2739 g  $\text{CO}_2$  und 0,0483 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 63,70% C und 4,57% H.
- I. 0,1162 g (dichtere) Kohle ergaben 0,2746 g  $\text{CO}_2$  und 0,0485 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 64,46% C und 4,64% H.
- II. 0,1173 g (dichtere) Kohle ergaben 0,2777 g  $\text{CO}_2$  und 0,0495 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 64,56% C und 4,69% H.

Wie zu erwarten war, ist der Kohlenstoffgehalt der beiden Kohlearten weit höher als der des Holzes, für das Schwall<sup>3)</sup> als Durchschnitt 50% angibt, und ebenfalls höher als der des Lignins mit etwa 55,60% Kohlenstoff. Dagegen ist der Wasserstoffgehalt von 4,66% wesentlich kleiner als der des Holzes mit 6,00% und der des Lignins mit 5,8%, wie dies bei einem Oxydationsvorgang zunächst zu erwarten war.

Am wichtigsten ist natürlich ein Vergleich mit der Zusammensetzung der natürlichen Kohle. Im folgenden wird unsere Kohle mit Steinkohle und Braunkohle verglichen. Zur besseren Übersicht und noch aus anderen, später zu erörternden Gründen wurden die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff von unserer Kohle auf aschefreie Substanz umgerechnet:

- I. 0,1240 g (poröse) Kohle = 0,1197 g aschefreie Kohle ergaben 0,07936 g C und 0,00589 g H = 68,30% C und 4,92% H.
- II. 0,1173 g (poröse) Kohle = 0,1128 g aschefreie Kohle ergaben 0,0747 g C und 0,005367 g H = 66,22% C und 4,72% H.

Im Mittel 66,26% C und 4,83% H.

- I. 0,1162 g (dichtere) Kohle = 0,1104 g aschefreie Kohle ergaben 0,0749 g C und 0,005388 g H = 67,84% C und 4,88% H.
- II. 0,1173 g (dichtere) Kohle = 0,1107 g aschefreie Kohle ergaben 0,07573 g C und 0,00550 g H = 68,41% C und 4,96%.

Im Mittel 68,12% C und 4,96% H.

In dieser Form werden die Unterschiede der Verkohlung noch deutlicher. Wie ein Vergleich in untenstehender Tabelle<sup>4)</sup> zeigt, ist der Verkohlungsgrad der Stein-

	Westfälische Kohle Konkolidation	Engelsche Kohle Boldon	Sharkohle Heinitz L	Bohmische Kohle Thurn und Taxis	Sächsische Bürgergewerkschaft	Plattelkohle	Poröse Holzdämpferkohle	Dichtere Holzdämpferkohle
Kohlenstoff %	86,04	85,63	84,44	82,24	81,16	81,95	66,22	68,12
Wasserstoff %	5,69	5,85	5,43	6,12	5,80	7,27	4,92	4,83
Sauerstoff %	8,27	9,02	10,13	11,64	13,04	10,78	28,86	27,05
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Fabrikbesitzers Schuppler in Laakirchen in Oberösterreich.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. 1909, 417.

<sup>3)</sup> Chemie der Cellulose 1911, 439.

<sup>4)</sup> Aus Buntes Gaskurs für Gasingenieure 1912, 9.

kohle noch nicht erreicht: die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sind viel kleiner, dagegen ist der Sauerstoffgehalt sehr hoch. Wir haben es also hier mit einer sehr „jungen“ Kohle zu tun; der Verkohlungsvorgang ist noch nicht beendet.

Aus der Zusammensetzung unserer Kohle dürfte man schließen, daß sie noch unveränderte Stoffe des ursprünglichen Holzes enthielt. Gummi- und Zuckerstoffe sind wenig widerstandsfähig, sie sind sicherlich bei der Verkohlung verändert worden; ebenso wird es dem eigentlichen Lignin ergangen sein. Dagegen konnte sich das widerstandsfähigere Harz in der Kohle noch vorfinden. Die Untersuchung bestätigte diese Vermutung: Je eine bestimmte Menge der beiden Kohlenarten wurde im Soxhletapparat 5 Stunden mit Alkohol und weiter 5 Stunden mit Äther ausgelaugt. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wurden die Rückstände getrocknet und gewogen; sie erwiesen sich auf Grund der in Grün übergehenden Rottfärbung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure als Harz. Die poröse Kohle ergab hierbei wesentlich mehr Harz als die dichtere, ein Ergebnis, das zunächst in Übereinstimmung steht mit dem geringeren Verkohlungsgrad der porösen Kohle. Dazu aber kommt wohl noch, daß diese Kohle vermöge ihrer größeren Porosität mehr Harz aus dem Dämpfwasser aufgenommen hat als die dichtere Kohle. Das Gesamtharz betrug bei der porösen 6,17%, bei der dichteren Kohle nur 1,64%. Da der Harzgehalt von Nadelholz im Durchschnitt 1,50%<sup>5)</sup> beträgt, so dürfte der hohe Gehalt von 6,17% bei der porösen Kohle offenbar zum größten Teil auf jene Aufnahme aus dem Dämpfwasser zurückzuführen sein.

I.	6,2342 g poröse Kohle ergaben 0,3528 g alkohollösliches Harz = 5,66%	5,63%
II.	6,1154 g poröse Kohle ergaben 0,3396 g alkohollösliches Harz = 5,60	
I.	6,2342 g poröse Kohle ergaben 0,0362 g ätherlösliches Harz = 0,54%	0,52%
II.	6,1154 g poröse Kohle ergaben 0,0314 g ätherlösliches Harz = 0,50%	
	Gesamtharz im Mittel 6,15%.	
I.	4,9007 g dichtere Kohle ergaben 0,0671 g alkohollösliches Harz = 1,29%	1,25%
II.	6,2942 g dichtere Kohle ergaben 0,0769 g alkohollösliches Harz = 1,22%	
I.	4,9007 g dichtere Kohle ergaben 0,0213 g ätherlösliches Harz = 0,43%	0,39%
II.	6,2942 g dichtere Kohle ergaben 0,0220 g ätherlösliches Harz = 0,35%	
	Gesamtharz im Mittel 1,64%.	

Wenn auch vielleicht nicht der ganze Rückstand aus reinem Harz besteht — ein Teil wird auch durch Oxydation und vielleicht noch durch andere Eingriffe verändert worden sein —, so genügt der Nachweis von Harz doch aber, um unsere Kohle als ein Zwischenprodukt zwischen Holz und Kohle aufzufassen.

Aber welcher von den natürlichen Kohlearten kommt es am nächsten? Schon der große Unterschied im Kohlenstoffgehalt lassen die Steinkohle für einen Vergleich ausscheiden. Dagegen zeigt unsere Kohle große Ähnlichkeit mit der Braunkohle, sowohl in der Zusammensetzung als auch im chemischen Verhalten. Eine Tabelle<sup>6)</sup> möge die Ähnlichkeit zunächst in der chemischen Zusammensetzung vor Augen führen.

Anschließend an die Mitteilung dieser Werte sei gleich der Gehalt der Holzdämpferkohle an Stickstoff und an Asche und deren Zusammensetzung besprochen. Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl bestimmt; er betrug bei einem gleichartigen Gemisch der beiden Kohlearten 1,08% und liegt somit unter den Grenzwerten, die für Braunkohlen gefunden worden sind; Bunte<sup>7)</sup> gibt 0,4—0,6% an. Dagegen ist keine nennenswerte Änderung des Stickstoffgehalts im Vergleich zum ursprünglichen Holz eingetreten; dieser beträgt im Durchschnitt 1%. Aus der

<sup>5)</sup> Hugo Müller: Pflanzenfaser, und Schwabe: Chemie der Cellulose, S. 440.

<sup>6)</sup> Aus Posts Chemisch-technischer Analyse.

<sup>7)</sup> Bunes Gaskurs, S. 99.

	C %	H %	O+N %	Asche	ohne Asche		
					C %	H %	O+N %
Pechartige Braunkohle	68,85	5,46	21,59	4,68	71,76	5,7	22,5
Lignitische Braunkohle	59,35	6,21	27,59	6,83	63,70	6,6	29,6
Erdige Braunkohle	65,53	4,58	24,94	4,93	68,93	4,8	26,2
Poröse Holzdämpferkohle	63,85	4,66	27,92	3,57	66,22	4,83	28,95
Dichte Holzdämpferkohle	64,51	4,66	25,69	5,14	68,12	4,92	26,96

Tabelle ersieht man, daß in dem Aschengehalt der Braunkohle und dem der Kohle aus dem Dämpfer eine leidlich gute Übereinstimmung besteht. Jedoch ist die Zunahme des Aschengehaltes der Kohle im Vergleich zum ursprünglichen Holz wohl auch zum großen Teil auf eine Aufnahme an anorganischen Salzen aus dem Dämpfwasser zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Asche, vor allem ihr hoher Gehalt an Aluminim silicat bestätigte diese Vermutung. Dieser stammte aber natürlich nicht aus dem Holz, sondern von der Innenauskleidung des Dämpfers. Die hierzu verwendete Masse bestand nämlich aus einem Gemisch von Schamottesand, Schamottestücken und Portlandzement. Das Dämpfwasser hatte also Aluminiumsilicat ausgelaugt und es dem verkohlenden Holz zugeführt. Merkwürdig bleibt, daß die poröse Kohle weniger Asche ergab als die dichte. Vielleicht aber hatte sie zu Anfang aus dem Dämpfwasser doch mehr Asche aufgenommen, dann aber an dieses einen Teil der Salze wieder abgegeben.

Im folgenden sei die Bestimmung des Aschengehalts und seine Analyse mitgeteilt.

I. Poröse Kohle: angewandt: I. 0,1173, II. 0,3590, III. 0,3560 g; Aschengehalt: I. 0,0045, II. 0,0122, III. 0,0124 g; in Prozenten: I. 3,84, II. 3,40, III. 3,48. Im Mittel 3,57%.

II. Dichte Kohle: angewandt: I. 0,1242, II. 0,1162, III. 0,1173 g; Aschengehalt: I. 0,0060, II. 0,0058, III. 0,0066 g; in Prozenten: I. 4,83, II. 4,99, III. 5,62. Im Mittel 5,14%.

#### Bestandteile der Asche:

I. Poröse Kohle: 0,1729 g Kohle ergaben 0,1130 g  $\text{SiO}_2$  = 65,35%  $\text{SiO}_2$ , 0,0134 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 5,42% Fe, 0,0444 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 13,62% Al.

0,2300 g Kohle ergaben 0,0042 g  $\text{BaSO}_4$  = 0,75%  $\text{SO}_4$ .

II. Dichte Kohle: 0,3080 g Kohle ergaben 0,1990 g  $\text{SiO}_2$  = 64,62%  $\text{SiO}_2$ , 0,0179 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 4,06% Fe, 0,0459 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 7,90% Al.

0,2518 g Kohle ergaben 0,0018 g  $\text{BaSO}_4$  = 0,29%  $\text{SO}_4$ .

Aus der Zusammensetzung der Asche ist kaum eine Gesetzmäßigkeit abzuleiten; die Aufnahme der Kohle an anorganischen Salzen erfolgte eben ungleichmäßig. Überdies ist ja auch die Asche in der natürlichen Kohle ungleichmäßig verteilt. Der Bestimmung des Aschengehaltes ging eine Ermittlung der Feuchtigkeit unserer Kohle voraus. Die Gesamtfeuchtigkeit wurde bestimmt durch Trocknen der im Achatmörser zerkleinerten Proben bei 105—110°. Nach 7—9 Stunden des Trocknens war das Gewicht beständig geworden. Bei der porösen Kohle betrug die Gesamtfeuchtigkeit 6,44%, bei der harten etwas weniger, nämlich 6,15%. Diese Zahlen liegen innerhalb der Grenzen, die für natürliche Kohlen gelten. Den höchsten Wert für Gesamtfeuchtigkeit gibt Bunte mit 7,8% an.

Wenn sich somit eine recht gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Braunkohle und unserer Kohle ergeben hatte, so wurde sie noch deutlicher, als das chemische Verhalten der Holzdämpferkohle geprüft wurde. Vor allem konnte ihr Verhalten bei der trockenen Destillation sie als Braunkohle kennzeichnen. Hierbei geben Braunkohlen neutrale oder saure Destillate, aber keine

ammoniakalischen wie Steinkohlen<sup>8</sup>). Auch überwiegen im Destillat der Braunkohle die aromatischen Körper, während Steinkohle mehr aliphatische ergibt. Ferner dienen als Kennzeichen der Braunkohle geringere Ausbeute an Koks, größere an flüchtigen Bestandteilen, nämlich Wasser und Teer, und an Gas als bei der Steinkohle. Endlich lässt die Zusammensetzung des Gases selbst schärfere Unterschiede machen: das Gas der Braunkohle ist reich an Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, das der Steinkohle enthält viel weniger hiervon.

Die Holzdämpferkohle zeigte nun bei der trockenen Destillation im allgemeinen das Verhalten einer Braunkohle: In einer eisernen Retorte mit fest aufgeschraubtem Deckel, verbunden mit einem Destillationsrohr, wurde unsere Kohle erhitzt: Wasser und Teer sieden sich in einer stark mit Wasser gekühlten Vorlage ab, während das Gasgemisch durch ein seitlich an der Vorlage angebrachtes Gasleitungsrohr zunächst in Kalkwasser zur Entfernung der Kohlensäure, dann in einen Bunsenbrenner gelangte, wo es verbrannt wurde. Eine qualitative Untersuchung ergab: Be- trächtliche Mengen Teer und wässriges Destillat mit saurer Reaktion, ferner viel Kohlendioxyd; der Rückstand an Koks war verhältnismäßig gering. Ammoniak fand sich im Destillat nicht vor, dagegen konnten Essigsäure und Ameisensäure, daneben auch Methylalkohol und Aceton nachgewiesen werden. An aromatischen Körpern wurden gefunden Phenol und Pyridin.

Wenn aus dieser qualitativen Untersuchung auch nicht zu ersehen ist, ob mehr aromatische oder aliphatische Körper entstanden waren, so kennzeichnen doch die geringe Ausbeute an Koks, die beträchtliche an Teer, wässrigem Destillat und Kohlensäure, ferner die saure Reaktion und das Fehlen von Ammoniak im Destillat unsere Holzdämpferkohle aufs neue als Braunkohle.

Es lag im Rahmen der Arbeit, noch weitere Merkmale für den Braunkohlencharakter unserer Kohle aufzusuchen, und wir konnten hierzu einige Reaktionen heranziehen, mit denen Donath<sup>9</sup>) die Unterschiede zwischen Steinkohle und Braunkohle festgelegt hat.

Neben dem Verhalten der Kohle gegen kochende Kalilauge und gegen Salpeter-Schwefelsäure waren vor allem beachtenswert das Verhalten gegen verd. Salpetersäure und die Reaktionsprodukte beim Schmelzen mit Ätzalkalien. Beim Kochen mit Kalilauge gibt die Braunkohle tiefdunkelbraune Lösungen, aus denen sich nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten mit Salz- oder Schwefelsäure Huminsäuren ausfällen lassen. Steinkohle ergibt ein nur schwach gelb oder gar nicht gefärbtes Filtrat und bei Mineralsäurezusatz nur wenig Huminsäuren.

Noch deutlicher wird der Unterschied beider Kohlenarten beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure (1:10). Sie wirkt auf Braunkohle schon bei der Temperatur des Wasserbades äußerst heftig ein, unter Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure, Hydroxylamin und nitrosen Gasen, Bildung von Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak in der stark rot gefärbten Flüssigkeit. Die Reaktionsprodukte sind zum Teil auch im Destillat nachweisbar. Der weitaus überwiegende Teil der Reaktionsprodukte aber besteht aus Oxalsäure. Nach Entfernung dieser fanden sich Essigsäure und Homologe, ferner noch ein Körper, den Donath für eine Nitrosoverbindung des Lignins oder seiner Abbauprodukte hält.

Auf Steinkohle wirkt verd. Salpetersäure gar nicht oder nur schwach ein.

Auch während des Schmelzens mit Ätznatron bei 200—250° offenbaren Braunkohle und Steinkohle ein verschiedenes Verhalten: Starkes Schäumen der braun gefärbten Schmelze, die zum Teil die Kohle in schon veränderter Form in Lösung hält, ist ein Merkmal der Braunkohle; keine merkliche Veränderung zeigt bei dieser Stufe der Alkalischmelze die Steinkohle.

Bei Fortsetzung des Aufschlusses durch Erhitzen der Schmelze während einiger Stunden bei 190—210° wird

Braunkohle nahezu vollständig in wasser- oder alkalilösliche Stoffe übergeführt, während Steinkohle auch hierbei kaum verändert wird. Noch durchgreifender ist die Veränderung der Braunkohle bei der Kalischmelze. Als Reaktionsprodukte entstehen zwei durch ihre Löslichkeit in Alkalien und Ammoncarbonat verschiedene Huminsäuren.

Ähnlich den Wirkungen der Alkalischmelze sind die von Salpeterschwefelsäure<sup>10</sup>). Auch hierbei entstehen aus Braunkohle alkali- und acetonlösliche Huminsäuren, und zwar unter lebhafter Selbsterwärmung und Entwicklung nitroser Gase. Steinkohle bedarf zur Einleitung der Reaktion, die überdies viel gemäßiger verläuft, der Zufuhr von Wärme.

Die eben beschriebenen Reaktionen wendeten wir nun auch auf unsere Kohle an und verfuhrn dabei nach den von Donath genau angegebenen Vorschriften.

Es sei zugleich vorausgeschickt, daß unsere Kohle sich hierbei fast genau so verhält wie die Braunkohle, die Donath zur Untersuchung verwendet hatte.

Durch Kochen mit Kalilauge entstand eine dunkel gefärbte Lösung, aus der mit verd. Schwefelsäure große Mengen Huminstoffe ausfielen.

Die Einwirkung von verd. Salpetersäure<sup>11</sup>) (1:10) nahmen wir vor in einem Kolben mit anschließendem Kühlrohr, der in eine Vorlage mündete. Die Gase wurden in Kalkwasser zum Nachweis der Kohlensäure geleitet. Die Reaktion verlief schon bei 70° stürmisch unter Entwicklung von nitrosen Gasen und Cyanwasserstoff. Der Kolbeninhalt färbte sich rotbraun, das Kalkwasser trübe sich stark und schied einen Niederschlag von Calciumcarbonat ab. In der im Kolben enthaltenen Flüssigkeit konnte nach Erhitzen einer Probe mit Kalkwasser Ammoniak nachgewiesen werden, im Filtrat des Kolbeninhalts entstand mit Chlorcalciumlösung ein starker Niederschlag von oxalsarem Kalk. Auch Essigsäure war entstanden; sie machte sich schon durch den Geruch bemerkbar, wurde aber auch in der von Oxalsäure und Kalk befreiten und zur Sirupdicke eingedampften Flüssigkeit mit den üblichen Reaktionen nachgewiesen. In geringer Menge wurde übrigens auch ein schwarzbraun gefärbter, alkalilöslicher und mit Säuren wieder fällbarer Körper gewonnen, der vielleicht jene Nitrosoverbindung des Lignins darstellt, von der bei Donath die Rede ist.

Beim Schmelzen mit Ätznatron im Silbertiegel entstand eine braune schäumende Masse. Nach Erhitzen der Schmelze während 3 Stunden bei 150—160° wurde sie in heißem Wasser gelöst. In der Lösung fand sich sehr viel Oxalsäure, auf die Donath anscheinend nicht geprüft hat; vielleicht ist sie aber aus seiner Braunkohle auch nicht entstanden. Mit Salzsäure fielen braune Huminstoffe aus, die sich nicht ganz in Ammoncarbonat lösten.

Wurde die Holzdämpferkohle mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen Salpeter- und Schwefelsäure übergossen<sup>12</sup>), so erwärmte sie sich stark, so daß sie von außen auf etwa 35° abgekühlt wurde, und ließ nitrose Gase entweichen. Nach 10 Minuten wurde die Reaktionsmasse mit wenig Wasser verdünnt und filtriert. Sowohl aus einer alkalischen Lösung (mit Kalilauge) als auch aus einer Lösung mit Aceton fällte Salzsäure Huminstoffe in Flocken aus.

Die Ähnlichkeit der Holzdämpferkohle mit Braunkohle ist nach diesen Untersuchungen ziemlich groß. Da das eben geschilderte Verhalten der künstlichen Kohle wohl hauptsächlich ihrem Reichtum an Ligninstoffen zuzuschreiben ist, so wäre es gewiß von Wert, jene Reaktionen, soweit dies noch nicht geschehen ist, auch auf das auf irgend eine Weise gewonnene Lignin des Holzes oder der Zellstoffablaugen zu übertragen. Quantitative Versuche könnten hier vielleicht beachtenswerte Ergebnisse liefern. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist bereits im Gange.

Hier sei zunächst gestattet, noch auf den Verkohlungsvorgang näher einzugehen. Donath kommt

<sup>8)</sup> Donath: Chem.-Ztg. 1912, Nr. 116.

<sup>9)</sup> Donath: Chem.-Ztg. 1904, Nr. 16; Angew. Chem. 1906, Nr. 15; Chem.-Ztg. 1912, Nr. 116.

<sup>10)</sup> Donath: Chem.-Ztg. 1912, Nr. 41.

<sup>11)</sup> 7 g Kohle und 73 ccm Salpetersäure 1:10; 26 g Kohle und 250 ccm Salpetersäure 1:10.

<sup>12)</sup> 7 g Kohle und 70 ccm des Säuregemisches.

auf Grund seiner Ergebnisse zu dem Schluß, es sei unmöglich, daß sich Braunkohle jemals in Steinkohle umwandeln könne, weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsvorganges, noch etwa durch Kontaktmetamorphose. Die Urstoffe beider Kohlenarten — bei der Braunkohle ligninreich, bei der Steinkohle ligninarm, dagegen eiweißreich — seien zu verschieden, als daß aus beiden das gleiche Endprodukt entstehen könnte. Diese Annahme Donaths erscheint zunächst recht einleuchtend, und doch ist es denkbar, daß eine weitere Verkohlung der Braunkohle ihren Sauerstoffgehalt so weit herunterdrücken, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt so weit erhöhen könnte, daß schließlich die Zusammensetzung der Steinkohle erreicht wäre. Ob die Braunkohle damit aber auch die Eigenschaften der Steinkohle bekäme, ist eine andere Frage. Jene Möglichkeit im Fortschreiten der Verkohlung aber erscheint uns leichter erreichbar, wenn wir uns der Versuche erinnern, die Violette, Stein, Kason und andere Forscher mit Cellulose anstellten. Sie erhielten durch Erhitzen der Cellulose im geschlossenen Rohr, also bei hohem Druck und hoher Temperatur eine Kohle, die den Kohlenstoffgehalt der Steinkohle besaß: Stein erhielt 81,30%, Kason 83,50% Kohlenstoff. Allerdings wurde niemals der Wasserstoffgehalt der Steinkohle erreicht, er blieb stets um 1–2% bei der künstlichen Kohle zurück. Aber diese Schwierigkeit ist neuerdings überwunden worden, und es gelang Bergius<sup>13)</sup>, aus Cellulose eine Kohle zu gewinnen, die mit der elementaren Zusammensetzung der Steinkohle keinen Unterschied mehr zeigt. Er erreichte dies mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung durch Erhitzen von Cellulose in Gegenwart von Wasser bei dem sehr hohen Druck von 150 Atmosphären und einer Temperatur von 300–340°. Die Dauer der Erhitzung schwankte zwischen 8 und 64 Stunden. Aber es gelang ihm nicht bloß Cellulose, sondern auch Torf in eine Art Steinkohle überzuführen. Beide Stoffe, Cellulose und Torf, stehen in naher Beziehung zum Holz und zur Braunkohle. Wenn jene beiden Stoffe in Steinkohle überzuführen waren, sollte nicht auch die Möglichkeit für Braunkohle bestehen, sich in Steinkohle zu verwandeln, wenn man nur genügend hohen Druck und entsprechend hohe Temperatur anwendete? Mir scheint, daß die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen sei, und vielleicht ist gerade unsere Holzdämpferkohle, von der wir sicher wissen, daß sie aus Holz entstand, geeignet, Verkohlungsversuche nach Bergius damit anzustellen. Der große Vorteil bei dem Verfahren von Bergius besteht darin, daß man die unendlich lange Zeit, die Jahrtausenden, die jene Urstoffe bis zum Ende der Verkohlung brauchten, auf Stunden verkürzen kann.

Wenn auch die Vorrichtung von Bergius nicht zur Verfügung stand, so schien es doch verlockend, unsere Kohle nach dem bisher üblichen Verfahren der Erhitzung im Bombenofen, und zwar im geschlossenen Rohr, aber in Gegenwart von Wasser zur weiteren Verkohlung zu bringen. Leider konnte kein höherer Druck erreicht werden, als einer Temperatur von 200–210° entsprach. Doch schon unter diesen Bedingungen, nach etwa 10stündigem Erhitzen hatte der Kohlenstoffgehalt der künstlichen Kohle um mehr als 4% zugenommen; der Wasserstoffgehalt war dagegen der selbe geblieben.

Vielleicht geben diese Versuche die Anregung, der Frage nach der Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle wieder näher zu treten.

*Aus dem Institut für Organische Chemie, Abteilung für Cellulosechemie, an der Technischen Hochschule zu Darmstadt.*

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 6./6. 1913.)

In der Zeit vom 1./2. bis 1./6. 1913 ist folgendes eingelaufen (vgl. S. 139).

### A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin.

Solaminrot 8 BL, ein durch große Lichtechtheit ausgezeichneter substantiver Baumwollfarbstoff.

<sup>13)</sup> Z. f. Elektrochem. 1912, 660; Angew. Chem. 25, 1171 (1912).

Paranil A, diazotiertes Paranitanilin in fester, gut haltbarer Form. Es löst sich leicht, bis zu 40 g im Liter 30 bis 40° warmen Wassers.

Paranilgrün B und G und Paranilolive D werden zur Herstellung waschechter Färbungen empfohlen.

Schweifeldunkelgrün B extra, ein Schwefelfarbstoff von besonders guter Licht-, Wasch- und Säureechtheit.

Walkgelb 3 G und Walkorange G vervollständigen weiter die Serie der Walkfarben, die in schwach saurem Bade gefärbt auf Wolle ohne Nachbehandlung wasch- und walkechte Färbungen liefern.

Guineaechtrot BL ist ein neuer, einheitlicher Egalisierungsfarbstoff für Wolle, von sehr großer Lichtechtheit und von klarer bläulicherroter Nuance.

### Badische Anilin- und Sodaefabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Oxaminbrillantrot B, Prospekt und Musterkarte. Ein klarer, blauroter Direktfarbstoff für Baumwolle.

Kryogenbraun AGG liefert gelbere Töne als die ältere A-Marke und besitzt die für Schwefelfarbstoffe üblichen Eigenschaften.

Tanninätzblau RB und BB liefern im Druck dunkelmarineblaue Töne, die sich tadellos weißätzen lassen.

Druckvorschriften für Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollstoff. Drei neue Vorschriften nebst Angabe der für sie geeigneten Farbstoffe.

Indanthrenendruckschwarz B, Teig, gibt ein sattes, blumiges Schwarz von guter Echtheit.

### L. Cassella & Co., Frankfurt a. M.

Die Baumwollfarbstoffe, 2. Aufl. 1913, eine zusammenfassende Aufstellung sämtlicher Baumwollfarbstoffe der Firma. Das sehr schön ausgestattete Buch enthält einige Abbildungen der Fabriken und Innenansichten der Versuchsfärberei, bringt dann auf 48 Seiten die Färbevorschriften und auf 178 Seiten die Musterfärbungen der direkten, nachbehandelten, Schwefel- und Küpenfarbstoffe, denen in übersichtlicher Weise die Echtheitseigenschaften und Verwendungsarten beigegeben sind. Ein mit sehr viel Fleiß und Sorgfalt hergestelltes Werk, dessen Erscheinen die Färber und Coloristen aufs dankbarste begrüßt werden.

Diaminaledehyd schwarz FG konz. und FB konz., schließen sich den älteren Marken an, von denen sie sich hauptsächlich durch lebhaftere Nuancen unterscheiden. Die auf Baumwolle direkt hergestellten Färbungen werden durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschecht.

Diaminecht schwarz GV extra konz., gibt sehr volle Schwarztöne, hauptsächlich auf Kunstseide und mercerisierte Baumwolle, eignet sich auch zur Nachbehandlung mit Formaldehyd.

Diamintiefschwarz GG und BB extra konz. werden durch Nachbehandlung mit Formaldehyd und Chromkali in ihrer Waschechtheit verbessert.

Diaminogenreinblau 3 B gibt, diazotiert und mit Betanaphthol entwickelt, tiefblaue Färbungen auf Baumwolle. Sie besitzen besondere Lebhaftigkeit und lassen sich mit Hyraldit weißätzen.

Diaminazoschwarz 2 BL extra, ein neuer Entwicklungsfarbstoff, der sich den älteren Marken 4 BL und 6 BL anschließt, aber gelbstichiger ist.

Immedialindon BS konz., ein lebhafte blaue Färbungen liefernder Schwefelfarbstoff.

Immedialschwarz auf Baumwollkammgarne, zwei Musterlappen mit Färbevorschrift.

Immedialfarben auf Baumwollgarne, ein vorzüglich ausgestattetes Musterbuch mit 418 Färbungen.

Färben von Baumwollstückware mit Hydronblau im Foulard, genaue Vorschrift nebst Illustration des Apparates und drei Mustern.

Hydronblau R und -violettblau im Baumwolldruck, vier Muster aus der Praxis nebst Vorschriften.

### Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen.

Auronalfarbstoffe auf Baumwollgarne, eine Musterkarte mit 49 Färbungen und den zugehörigen Vorschriften.