

durchgeführten Verkokung des bei der Tieftemperaturentgasung anfallenden Halbkokes, der mit Pech vermischt und brikettiert wird. Das Produkt ist, wie ja auch ohne weiteres zu erwarten, ein mehr oder minder ausgearbeiteter Koks, und die Veränderung in der Zusammensetzung der Kohle ist aus folgendem Untersuchungsbefund zu entnehmen:

	Kohle %	Carbocoal %
Wasser	0,72	1,84
Flüchtige Bestandteile	35,01	2,75
Fester Kohlenstoff	57,23	85,64
Aschenbestandteile	7,04	9,77

Zur Verwendung sollen in erster Linie gasreiche Kohlen gelangen, um den Prozeß als Kreisprozeß führen zu können; die Kohle wird wie im Koksprozeß gegebenenfalls gewaschen und gelangt dann in Retorten, die sich in der Bauart und Wirkungsweise an die bekannte Delmonte Erverett Retorte anlehnen und in welchen die Kohlen durch eingebaute Schneckengetriebe in Bewegung entgast werden. Die Entgasung vollzieht sich als Tieftemperaturentgasung bei einer Temperatur in den Grenzen 480–540°, eine Koksbildung wird nicht angestrebt und zufolge der Art der Entgasung auch vermieden. Das Gas selbst dient zur Beheizung der Retorten und gestattet deren Wärmeverbrauch zu decken, wenn der Gasgehalt der verwendeten Kohle nicht zu gering ist. Nach dem völligen Erkalten wird der kleinstückige Halbkoks (semicarboal) mit flüssigem Pech vermischt und die Masse dann auf Eierbriketts geformt. Das zur Verwendung gelangende Pech entstammt der Destillation des bei der Tieftemperaturentgasung anfallenden Teers. Menge und Art des Pechs müssen genau auf die Kohle eingestellt werden, um ein Zerfallen der Briketts oder ein Formverlieren derselben bei der zweiten Verkokung zu vermeiden. Die so erzeugten Preßlinge werden dann in einer zweiten Art von Verkokungsretorten — Schrägretorten — scheinen sich nach den Mitteilungen am besten bewährt zu haben — in etwa 4–5 Stunden bei einer Temperatur von 760–1095° nochmals verkocht; sie schrumpfen, ohne aber ihre ursprüngliche Gestalt zu verlieren, so daß sehr harte, poröse, grau gefärbte Briketts erhalten werden, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den bei uns erzeugten Koksstaubbriketts zeigen.

Das so erzeugte Carbocoal soll nicht allein im Hausbrand, sondern auch in der Industrie an Stelle von Koks verwendet werden, der Zweck des Verfahrens ist also bis zu einem gewissen Grade der gleiche wie der des Anthracovalverfahrens, welches weiter oben besprochen wurde.

Über Menge und Beschaffenheit der bei dem neuen Verfahren ausgebrachten Produkte werden Zahlen beigebracht, die sich allerdings ausschließlich auf eine in Untersuchung stehende Kohle beziehen.

Als Durchschnitt werden die Ausbeuten je 1000 kg trockener Kohle wie folgt angegeben:

1. Carbocoal	725 kg
2. Ammonsulfat	9–11 kg
3. Andere Stickstoffverbindungen	0,056–0,113 kg
4. Motoröl	6,81–8,23 kg
5. Rohe Teeröle, hauptsächlich Kresole	15,29 l
6. Wasserhelle Naphthene	13,24 l
7. Kresotöl	20,71 l
8. Schweröl	17,71 l
9. Pech, flüssig	37,85 l
10. Gas mit durchschnittlich 4720 WE	254,84 m ³

Pech und Gas scheiden aus der Bilanz aus, da das Pech im Betrieb weiter verwendet wird, der Wärmeverbrauch der Verkokungsöfen aber so hoch ist, daß das gesamte anfallende Gas zur Beheizung der Retorten verbraucht wird.

Das Verfahren hat zweifellos als erstes eine technisch vollbefriedigende Lösung der noch offenstehenden Frage der Formgebung für den in feiner Form anfallenden Halbkoks erbracht; wie sich seine Aussichten wirtschaftlich stellen werden, läßt sich mit Sicherheit noch nicht sagen; auf jeden Fall wird aber zu berücksichtigen sein, daß der Brennstoff doch eine ganze Reihe von Operationen durchlaufen muß und daß der Betrieb einer solchen Anlage zweifellos erheblich umständlicher und darum auch kostspieliger ist als der einer normalen Verkokungsanlage.

Für die Beurteilung der allgemeinen Verhältnisse wird aber nur die Kenntnis der Brennstoffverhältnisse des betreffenden Gebietes eine brauchbare Unterlage abgeben können. In Amerika, das über große Mengen gasreicher Kohlen verfügt, hingegen nur über eine verhältnismäßig geringe Produktion von rauchschwachverbrennenden Brennstoffen, dürfen die Verhältnisse günstig beurteilt werden: für unsere gänzlich anders gearteten Brennstoffverhältnisse dürfte das Verfahren in seiner jetzigen Form kaum Anlaß zu günstiger Auffassung geben. Zunächst fehlt die Möglichkeit, entsprechend große Pechmengen bei uns greifbar zu halten, da ein Großteil des Pechs bereits in die Brikettindustrie abfließt; überdies ist auch die Art der uns zur Verarbeitung stehenden Kohlen eine ganz andere für uns, im Rahmen unserer Brennstoffwirtschaft könnte das Verfahren am ehesten noch eine Rolle zur Verwertung des anfallenden Halbkokes aus Braunkohle spielen; ein derartiger Prozeß unter den gegebenen Verhältnissen aber wirtschaftlich durchgeführt werden könnte, muß nach dem derzeitigen hohen Wärmeverbrauch des Verfahrens, der dann durch zusätzlichen

Brennstoff gedeckt werden müßte, unbedingt bezweifelt werden. Die bei uns der Halbverkokung zugeführten niederwertigen Kohlen werden bei dem heutigen Stande der Tieftemperaturverkokung bestenfalls die Deckung des Wärmebedarfes der Entgasung allein sicherstellen können, auf keinen Fall aber auch die Alimentierung der bei hoher Temperatur vorzunehmenden Verkokung der Preßlinge aus Pech und Halbkokspulver. Überdies würden unsere Kohlen unter allen Umständen erheblich höhere Aschengehalte im fertigen Carbocoal ergeben und dadurch eine nicht unbedeutliche Wertverminderung des Fertigproduktes in Kauf nehmen müssen. [A. 266.]

Probleme der Cellulosechemie.

Von Prof. Dr. E. HEUSER¹⁾.

[(Eingeg. 16./12. 1921.)]

Der Vortragende geht nach einigen einleitenden Gedanken, wobei er die Notwendigkeit auch rein wissenschaftlicher Forschung darlegt, bei seinen wissenschaftlichen Betrachtungen von dem technischen Prozeß der Bleiche der Cellulose aus, wobei Oxycellulose entsteht, ein Abbauprodukt der Cellulose, über deren wahre Natur wir noch sehr wenig unterrichtet sind. Vortragender erörtert die verschiedenen Auffassungen über die Natur der Oxycellulose, insbesondere auch die Frage, ob es sich hier um ein einheitliches Oxydationsprodukt oder, wie Vortragender glaubt, um ein Gemisch von geringen Mengen eines oder mehrerer Oxydationsprodukte mit unveränderter Cellulose handelt. Zwar gelingt, wie Versuche des Vortragenden mit F. Stöckigt zusammen ergeben haben, die Entfernung desjenigen Oxydationsproduktes, auf welches die Abspaltung von Kohlensäure und von Furfural bei der Destillation mit Salzsäure zurückzuführen ist (siehe unten), und welches möglicherweise mit Glukuronsäure in Beziehung steht, erst durch stärkeren Eingriff, nämlich durch Erhitzen mit (sehr verdünnter) Säure unter Druck, aber die Menge des so abgespaltenen Produktes ist äußerst gering; überdies erweist sich der bei dieser Behandlung verbleibende Rückstand, nämlich fast das gesamte Ausgangsprodukt, als reine Cellulose. Demnach wäre unter Oxycellulose nur eine mit geringen Mengen eines Oxydationsproduktes verunreinigte Cellulose zu verstehen. Dieses Oxydationsprodukt scheint sich allerdings noch in fester Verbindung mit einem (aber ebenso geringen) Teil der Cellulose zu befinden.

Vortragender erörtert dann eingehender die von H. Pringsheim entwickelte Anschauung über die Natur der Oxycellulose, insbesondere dessen Auffassung über die Beziehungen zwischen Oxy- und Hydrocellulose, wonach die erste Stufe der Oxycellulosebildung als Hydrolyse, die zweite als eigentliche Oxydation anzusehen wäre. Die Begriffe Oxy- und Hydrocellulose gingen demnach ineinander über; erst die zweite Stufe des Vorganges erlaubt die Unterscheidung beider. Diese wird möglich durch die vor einiger Zeit von Schwalbe und Becker durchgeführte Titration der Carboxylgruppen sowie neuerdings durch die vom Vortragenden mit Stöckigt zusammen durchgeführte direkte Abspaltung von Kohlendioxyd aus den auf verschiedene Weise erhaltenen Oxycellulosepräparaten. Während eines dieser Präparate etwa 1,5% CO₂ abspaltete, ergab eine mittels Säuren gewonnene Hydrocellulose nur etwa 0,05%; denselben geringen Wert lieferte reine Baumwollcellulose. Ebenso hält Vortragender die Abspaltung von Furfural für ein Charakteristikum der Oxycellulose, und das Ineinandergehen von Oxy- und Hydrocellulose könnte die Ursache für die merkwürdige Erscheinung sein, daß die Furfuralabspaltung nicht für alle Oxycellulosepräparate charakteristisch zu sein scheint. — Auch der Begriff Hydrocellulose wird so von neuem zum Problem, besonders auch deshalb, weil Ost darunter nicht ein Gemisch von unveränderter Cellulose und Abbauprodukten, sondern, wie er sagt, ein ziemlich einheitliches Abbauprodukt der Cellulose, allerdings mit kleinerem Molekül als diese, versteht — eine Ansicht, der sich Vortragender nicht anschließen kann.

Das Problem der Oxy- und Hydrocellulose steht in engem Zusammenhang mit den Vorstellungen, die man sich von dem Aufbau der Cellulose zu machen hat. Vortragender erörtert die verschiedenen Prinzipien, nach denen die Anhäufung der Cellulosebausteine zum Cellulosemolekül denkbar ist. Er glaubt, daß wir das Prinzip der Kondensation verlassen müssen, und nimmt das der Polymerisation hierfür in Anspruch. Dafür sprechen unter anderem die Ergebnisse von Herzog und Polanyi und von Kurt Heß, welcher zu einem Depolymerisationsprodukt der Cellulose gelangte, ohne daß ein Abbau im chemischen Sinne eingetreten wäre. Vortragender hält es für möglich, daß wir es auch in der mercerisierten Cellulose mit einem solchen Depolymerisationsprodukt zu tun haben, also mit einer lediglich physikalisch veränderten Cellulose. Auf eine Erörterung der verschiedenen Konstitutionsformeln der Cellulose, welche die Struktur des polymerisierbaren Grundkörpers (der Anhydrocellobiose oder der Anhydroglukose) zugrunde legen, verzichtet Vortragender, da man sich hier noch zu sehr auf dem unsicheren Boden der Spekulation bewegt. [A. 276.]

¹⁾ Da der auf S. 610 des laufenden Jahrganges der Angew. Chemie wiedergegebene Bericht einige Unrichtigkeiten enthält, bringen wir nachstehend den Eigenbericht des Herrn Vortragenden.