

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 645–652

Aufsatztteil und Vereinsnachrichten

27. Dezember 1921, Nr. 103

Darstellung und Umesterung von Celluloseestern; Stearate und Laurate der Cellulose.

Von AD. GRÜN und FRANZ WITTKA.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Firma Georg Schicht, A.-G., in Aussig a. E.)
(Eingeg. 9.12. 1921)

Vor einiger Zeit haben wir an anderer Stelle mitgeteilt, daß die Umesterung von Triglyceriden mit einwertigen Alkoholen und die Umesterung von Alkylestern der Fettsäuren mit Glycerin bei genügend hoher Temperatur auch ohne die bei Alkoholysen bisher immer angewendeten Katalysatoren (Mineralsäuren, Alkoholate, Carbonate) gelingt¹⁾. Wir hatten damals auch schon entsprechende Beobachtungen über die Umesterung von Celluloseestern mit Alkoholen und von Alkylestern mit Cellulose gemacht, über die wir aber aus praktischen Gründen noch nicht berichten wollten. Es handelte sich dabei nicht um eine Fortführung unserer systematischen Untersuchung über die Umesterung, die ersten Versuche mit Celluloseestern liegen vielmehr weiter zurück als die bereits mitgeteilten Umesterungen mit Glyceriden und gaben erst die Anregung zu diesen. Der ursprüngliche Zweck der Versuche war die Auffindung eines einfachen Verfahrens zur Darstellung der Celluloseester hochmolekularer Fettsäuren, Verbindungen, die wahrscheinlich Bestandteile der verkorkten und der cutinisierten Zellhäute und Membranen sind (womit aber nicht die Identität von Kork- und Cuticularsubstanz behauptet werden soll).

Es gelang, die Cellulose mit neutralen Estern der höheren Fettsäuren zur Reaktion zu bringen, dabei mußten aber so hohe Temperaturen eingehalten werden, daß wir auf diesem Wege fast nur Ester einer wenigstens teilweise abgebauten Cellulose erhielten. Für die zweite Versuchsreihe, die Alkoholyse der Celluloseester, stand an bekanntem Versuchsmaterial Acetylcellulose zur Verfügung, Ester der hochmolekularen Fettsäuren wurden bisher noch nicht beschrieben. Wir konnten sie aber, wie zu erwarten war, unschwer durch die altbekannte Methode der Acylierung mittels Säurechlorid und Pyridin erhalten, eine Reaktion, die ja bereits mehrfach — von Stephenson²⁾, Zemplen und László³⁾, besonders aber von Heß und Meßmer⁴⁾ — zur Darstellung von Ester aus anderen Kohlehydraten (Glukose, Saccharose, Raffinose) und höheren Fettsäuren herangezogen wurde.

Die Ester der Cellulose mit höheren Fettsäuren, von denen ein Dilaurat und ein Distearat praktisch rein erhalten wurden, unterscheiden sich äußerlich kaum von der Cellulose, sie bilden weiße Fasermassen, die noch die Struktur des Ausgangsmaterials zeigen. Sie unterscheiden sich aber in charakteristischer Weise durch das Aussehen unter dem Mikroskop, durch ihre Löslichkeit und durch ihr Verhalten gegen Fettfarbstoffe. Die Ester lösen sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel, dagegen beim Erhitzen in Fettsäuren und in Glyceriden, besonders in solchen der höheren Fettsäuren, und können durch Alkohol oder Aceton, die Stearinsäureester auch durch Äther, wieder gefällt werden. Besonders charakteristisch ist ihre Anfärbbarkeit durch den typischen Fettfarbstoff Sudan III; die intensiv scharlachrote Färbung läßt sich durch 50%igen Alkohol nicht auswaschen, während Cellulose oder mit Fettsäuren getränktes Cellulose nur ganz schwach angefärbt und die Färbung durch Behandlung mit 50%igem Alkohol wieder restlos entfernt wird.

Die Umesterung der Fettsäure-Äthylester mit Cellulose geht, wie ja nicht anders zu erwarten war, bei weitem nicht so glatt vonstatten wie die mit Glycerin. Die Ester der niedrigeren Fettsäuren bis zur Laurinsäure reagieren ohne Katalysatoren äußerst träge, die der höhermolekularen Säuren geben wieder nur Gemische von Estern der Cellulose mit denen ihrer Abbauprodukte. In Übereinstimmung damit fanden wir, daß die Celluloseester der niederen Fettsäuren durch Alkohole leicht umgesetzt, die der höheren Säuren dagegen nur schwer angegriffen werden. So ließ sich Cellulosetriacetat mit Äthylalkohol in das Monoacetat umwandeln, während Cellulosedistearat unter den gleichen Bedingungen nur wenig Stearinsäure abspaltete. Die Beständigkeit der Celluloseester wächst also mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Umesterungen wurden bisher nur mit Äthyl- und Isoamylalkohol ausgeführt. Gegenüber Cellulosedistearat verhalten sich beide Alkohole gleich, gegen das Triacetat wesentlich verschieden. Während Äthylalkohol ziemlich glatt in Monoacetat und zwei Moleküle Essigester spaltet, ohne daß eine Einwirkung auf das Cellulosemolekül selbst zu bemerkern wäre, bewirkt der Isoamylalkohol neben der Umesterung einen weitgehenden Abbau.

Versuchsteil.

A. Versuche zur Darstellung von Celluloseestern.

1. Darstellung von Cellulosestearaten.

Zur ersten Orientierung wurden 10 g reinste, sorgfältig getrocknete Verbandwatte mit Pyridin getränkt, mit einer Lösung von 20 g Stearin-

säurechlorid (ungefähr 1 Molekül Säurechlorid auf $C_6H_{10}O_5$) übergossen und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die von ausgeschiedenem Pyridinchlorhydrat durchsetzte Masse wurde mit absolutem Alkohol verdünnt, kurz aufgekocht, scharf abgesaugt, der Rückstand zur Entfernung des Pyridins noch dreimal mit Alkohol aufgekocht und hierauf mit Benzol erschöpfend extrahiert, wobei jede Spur von Stearin- oder Stearinäureäthylester entfernt werden mußte. Wir erhielten so eine weiße, etwas mürbe Fasermasse, die sich in Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigester weder löste, noch Quellung zeigte. In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dichloräthylen lösten sich nur Spuren, etwas größere Mengen in Fettsäuren und in Ölen. Beim Erhitzen trat Zersetzung ohne Schmelzen ein. — Zur Analyse wurde die Substanz mit einem Überschuß alkoholischer Lauge erhitzt, das unverbrauchte Alkali zurücktitriert, die alkoholisch-wässrige Seifenlösung von der Cellulose abfiltriert, angesäuert und die abgeschiedene Stearinsäure gravimetrisch bestimmt. (Die indirekte Bestimmung aus der zur Verseifung in der Wärme verbrauchten Alkalimenge, die Verseifungszahl, genügt bei Celluloseestern selbstverständlich nicht, weil ja die Cellulose selbst auch Alkali verbraucht. Der Alkaliverbrauch der Cellulose bedingt unter den für die Ausführung der Verseifungszahl üblichen Bedingungen eine Erhöhung um etwa 10–20 Einheiten; die Berechnung dieser Kennzahl gibt also immerhin einen Anhaltspunkt.)

2,0568 g Subst. verbr. 270,90 mg KOH und gaben 1,2052 g Stearinsäure
Verseifungszahl = 131,7
Stearinsäure = 58,6%.

Von diesen beiden Werten stimmt die Verseifungszahl vollkommen mit dem für Cellulosemonostearat berechneten Wert (131,0) überein, der allein maßgebende Stearinsäuregehalt ist aber zu gering (berechnet 66,3%). Immerhin ergibt sich, daß fast 90% der in Form von Chlorid angewendeten Stearinsäure reagierte hatten.

Nach dem Ergebnis des Vorversuches wurde erwartet, daß bei Anwendung eines größeren Überschlusses an Stearinsäurechlorid ein Distearat, vielleicht sogar ein Tristearat, entstehen würde. Es wurden daher 5 g trockene Cellulose mit Pyridin getränkt und 35 g Stearinsäurechlorid in 400 ccm Pyridin zugesezt, die Masse gut durchgeschüttelt, 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich noch 4 Stunden im Ölbad zum schwachen Sieden der Pyridinlösung erhitzt. Nach Stehen über Nacht erfolgte die Aufarbeitung wie beim Vorversuch. Das Reaktionsprodukt war äußerlich von dem des ersten Versuchs nicht zu unterscheiden, zeigte auch bis auf größere Löslichkeit in Fettsäuren und in Glyceriden dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel wie das rohe Monostearat und wurde wie dieses durch Sudan III intensiv angefärbt. Die Analyse ergab:

0,9059 g Subst. verbr. 141,30 mg KOH und gaben 0,6777 g Stearinsäure
Verseifungszahl = 156,0
Stearinsäure = 74,81%.

Wenn auch die Verseifungszahl der für Cellulosedistearat berechneten (161,5) nahe liegt, so zeigte doch der Stearinsäuregehalt, daß nicht Distearat (Theorie 81,9% Stearinsäure), sondern ein Gemisch desselben mit Monostearat — ungefähr gleiche Mengen — vorlag. Das reine Cellulosedistearat konnte erst durch Verestern mit einem sehr großen Überschuß an Stearinsäurechlorid, nämlich $6C_{17}H_{35}COCl : 1C_{18}H_{36}O_5$, erhalten werden. Dabei erwies sich Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Benzol als vorteilhaft, man braucht dann weniger Pyridin.

5 g Cellulose wurden in 300 ccm Benzol aufgeschlemmt, die Lösung von 60 g Stearinsäurechlorid in 200 ccm Benzol zugegeben und nach dem Mischen unter gutem Schütteln mit 50 ccm Pyridin versetzt. Das Gemisch kochten wir 3 Stunden auf dem Wasserbad, fügten nach zweitägigem Stehen noch 15 ccm Pyridin zu und ließen weitere 10 Stunden kochen, worauf der Celluloseester abgesaugt, mit Alkohol aufgekocht, wieder abgesaugt, gewaschen, mit Benzol durch viestufiges Extrahieren gereinigt und zuletzt im Vakuum benzolfrei gemacht wurde. Die Ausbeute betrug 21,5 g. Die Analyse durch Verseifen mit Lauge, Abscheiden und Wägen der Stearinsäure ergab:

1,8363 g Substanz gaben 1,5074 g Stearinsäure
für $[C_6H_5O_3(OCOC_{17}H_{35})_2]_n$ ber.: 81,9%, gef.: 82,1% $C_{18}H_{36}O_2$.

Zur Kontrolle wurde eine Verseifung des Esters mit Mineralsäure unter gleichzeitiger Zerstörung der Cellulose ausgeführt.

1,1128 g Substanz wurden mit 60 ccm eines Gemenges gleicher Teile konz. Schwefelsäure, konz. Salzsäure und Wasser 6 Stunden gekocht, wobei die Cellulose fast vollkommen verkohlt; dann wurde die abgeschiedene Fettsäure in Äther aufgenommen, die Lösung eingedunstet, der Rückstand nochmals mit Lauge behandelt, die Seifenlösung mit Schwefelsäure gefällt, die Stearinsäure gesammelt, getrocknet, gewogen und titriert. Es ergaben sich 0,9063 g Säure, die zur Neutralisation 178,54 mg KOH verbrauchten, entsprechend 81,5% Stearinsäure mit der Neutralisationszahl 197,3. Beide Werte stimmen mit den theoretischen sehr gut überein.

Das Cellulosedistearat bildet wie die stearinsäureärmeren Estergemische weiße, ein wenig mürbe und zum Teil verkürzte Fasern, die — mit freiem Auge betrachtet — von der Cellulose kaum zu

¹⁾ Berichte 54, 290 [1921].
²⁾ Biochem. Journ. 7, 429 [1913].
³⁾ Berichte 48, 915 [1915].
⁴⁾ Berichte 54, 499 [1921].

Angew. Chemie 1921. Nr. 103.

unterscheiden sind. Unter dem Mikroskop gewahrt man aber, daß die Fäden nicht mehr bandförmig, sondern zylindrisch und auf das Zwei- bis Dreifache des ursprünglichen Volumens gequollen sind. Das Lumen ist zum Teil ganz verschwunden, zum Teil auf nicht mehr zusammenhängende, längsgerichtete Hohlräume reduziert, zum Teil schaut es wie in schräg oder diagonal gestellte kleine Hohlräume zerfallen. — Die Substanz schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Sie löst sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel, auch nicht in Dichlorhydrin und Epichlorhydrin, die chlorhaltigen Lösungsmittel bewirken bloß mehr oder weniger starke Quellung. Besonders zu bemerken ist, daß auch die gebräuchliche Kupferoxydiammoniaklösung selbst bei 48stündiger Einwirkung nicht löste, während eine Vergleichsprüfung der ursprünglichen Cellulose die normale Löslichkeit zeigte. Dagegen löst sich die Verbindung beim Erwärmen auf etwa 200° oder darüber in Fettsäuren und in den Glyceriden derselben (nicht aber in anderen Fettsäureestern). Die Löslichkeit ist viel größer als die des Monooleins, sie nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Glyceride zu. Triacetin löst nur sehr wenig, Tributyrin, Triisovalerin, Tricaprylin der Reihe nach mehr und mehr, Triolein löst in der Hitze beliebige Mengen. Die Lösungen sind in der Wärme dünnflüssig, bei Erkalten erstarrten sie, wenn die Konzentration genügend hoch ist, zu mehr oder weniger festen, farblosen, klaren Gallerten. Durch Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton wird die Substanz aus den Lösungen wieder ausgefällt. Aus der Lösung in Trivalerin läßt sie sich auch ohne Fällungsmittel wiedergewinnen; die klare, genügend dünnflüssige Lösung scheidet beim Abkühlen weiße, strukturlose, leicht abfiltrierbare Flitter aus, die wie die ursprüngliche Substanz bei 220° unter Zersetzung schmelzen und von Sudan III intensiv angefärbt werden (vgl. unten). Dieses Verhalten beweist, daß der Verbindung nicht etwa unveresterte Cellulose (die in Glyceriden unlöslich ist) und höher acylierte Produkte beigegeben sein können.

Aus praktischen Gründen wurde auch die Löslichkeit in natürlichen Ölen und die Beschaffenheit der Lösungen festgestellt. Z. B. ergab sich bei Verwendung von Olivenöl, daß die verdünnten Lösungen — etwa 0,5 bis 5% — in der Kälte noch Flüssigkeiten sind, deren Zähigkeit selbstverständlich mit dem Gehalt an Celluloseester wächst, während eine 10%ige Lösung bereits eine weiche Gallerie, die 25%ige Lösung eine ziemlich feste Gelatine bildet. Die Lösungen lassen sich mit Benzol verdünnen und sind dann filterbar. Beim Erhitzen der Lösung reagiert das Cellulosedistearat mit den Glyceriden des Öles (vorwiegend Triolein). Aus der Lösung von 1,7 g Substanz in 10 g Öl schieden sich auf Zusatz von Äther nur 1,2 g in weißen Flocken aus, die beim erschöpfenden Extrahieren noch 0,5 g an Äther abgaben. Es war also 1 g ätherlöslich geworden. Der ätherlösliche Teil bleibt beim Abdestillieren des Lösungsmittels als dünner, etwas spröder Film zurück; er schmilzt bei 190° ohne Zersetzung, läßt sich wie die ursprüngliche Verbindung anfärben und zeigt auch denselben Fettsäuregehalt, aber die Fettsäure ist nicht reine Stearinsäure, sondern enthält, wie die Jodzahl zeigt, etwa 8,5% Ölsäure:

0,5481 g Substanz gaben 0,4458 g Fettsäure; 0,2191 g derselben verbrauchten 0,0161 g Jod.

Fettsäuregehalt = 81,34%

Jodzahl = 7,7.

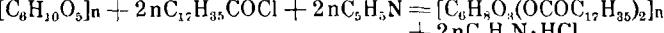
Es ist also offenbar eine Umesterung zwischen Cellulosedistearat und Triolein, Austausch von Stearinsäure gegen Ölsäure, eingetreten. Ob die Erniedrigung des Schmelzpunktes, namentlich aber das Löschen werden in Äther nur darauf beruht, daß etwa 20% des Distearats in Oleostearat verwandelt wurden, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Vielleicht ist der „gemischtsäurige“ Ester kein Derivat der Cellulose selbst, sondern das eines Depolymerisationsproduktes. — Der in Äther unlöslich gebliebene Anteil, eine spröde, zerreibbare, bräunliche Masse, schmolz ebenfalls gegen 190° , er enthielt aber 86,14% Fettsäure mit der Jodzahl 4,5 (entsprechend 95% Stearinsäure und 5% Ölsäure). Der Fettsäuregehalt nähert sich den für das Tristearat oder das Oleodistearat der Cellulose berechneten Werten von 88,76 und 88,74%, er entspricht einem Gemisch von rund 30% Distearat und 70% dreifach veresterter Cellulose. Diese muß wieder nach dem geringen Ölsäuregehalt des Gemisches zum größten Teile Tristearat sein. Es hat also nicht nur eine Umesterung zwischen dem Distearat und dem Triolein stattgefunden, sondern auch zwischen den Distearatmolekülen selbst; solche Acylwanderungen wurden bekanntlich schon bei Glyceriden beobachtet.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen die Celluloseester der höheren Fettsäuren die Eigenschaft von jenen Farbstoffen, die Neutralfette anfärbten und die man daher zum mikroskopischen Nachweis von Fetten benutzt, ebenfalls angefärbt zu werden. Sie unterscheiden sich dadurch in charakteristischer Weise von der Cellulose selbst und von ihren Estern mit niedrigeren Fettsäuren⁵⁾. Die Anfärbungen wurden nach der beim histochemischen Arbeiten bewährten Vorschrift vorgenommen: man bereitet eine Lösung von 0,1 g Farbstoff, am besten Sudan III, in einem Gemisch von 5 ccm Alkohol und 5 ccm Glycin, läßt die Probe einige Minuten in der Lösung liegen und wascht dann wiederholt mit 50%igem Alkohol, bis dieser farblos abläuft. Cellulosedistearat wird dabei intensiv scharlachrot gefärbt und die Färbung ist gegen 50%igen Alkohol absolut beständig. Cellulose färbt sich bedeutend schwächer und gibt beim Waschen mit

⁵⁾ Bemerkeuwert ist, daß auch verkorkte und cutinisierte Zellwände das gleiche Verhalten zeigen.

50%igem Alkohol den Farbstoff wieder ab. Stearinsäure wird von Sudan III nur schwach rosa angefärbt, mit Stearinsäure imprägnierte Cellulose verhält sich wie reine Cellulose. Auch Acetylcellulose wird nur sehr wenig angefärbt. Die Reaktion ist also ganz zuverlässig. Die anderen typischen Fettfarbstoffe geben weniger intensive Färbungen, z. B. Nilblau eine rosaviolette, Biebricher Scharlach eine rotgelbe Färbung. Der Celluloseester unterscheidet sich ferner von der Cellulose durch sein Verhalten gegen Jodschwefelsäure. Cellulose zeigt bekanntlich bei der Behandlung mit diesem Reagenz unter dem Mikroskop erst unter Blaufärbung Quellung, worauf Zerfall der Fasern und schließlich Lösung eintritt. Cellulosedistearat verhält sich ganz anders: die durch die Jodlösung hervorgerufene weinrote Färbung bleibt bei Zugabe der Schwefelsäure bestehen, die Faser quillt auch nur sehr wenig und zerfällt nicht. — Die eigentümliche Eigenschaft der Celluloseester hochmolekularen Fettsäuren, sich gegen gewisse Farbstoffe wie Fette zu verhalten, scheint uns auch vom theoretischen Standpunkte für die Aufklärung des Färbevorganges beachtenswert.

Von besonderer Wichtigkeit war natürlich die Prüfung der aus den Stearinsäureestern durch Verseifen mit Lauge und Auswaschen der Seifen wiedergewonnenen Cellulose. Unter dem Mikroskop war keine große Verschiedenheit gegenüber der rohen Baumwolle zu bemerken, die Fasern waren wieder geschrumpft, ihr Lumen zum Teil erkennbar. Gegen Sudanlösung verhält sie sich wie rohe Baumwolle, die sehr schwache Anfärbung wurde durch 50%igen Alkohol wieder entfernt. Jodschwefelsäure bewirkte intensive Blaufärbung. Beim Erhitzen trat Bräunung, später Verkohlung, aber kein Schmelzen ein. In Fetten und anderen Glyceriden löste sich keine Spur, dagegen löste Kupferoxydiammoniak vollständig. Diese Feststellungen zeigen, daß bei der Veresterung mit Stearinsäurechlorid und Pyridin im Sinne der Gleichung



jedenfalls keine tiefgreifende Veränderung des Celluloserestes eintrat. Über Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Celluloseester in Glyceridlösungen, zur Prüfung der optischen Aktivität dieser Lösungen u. a. m. soll später berichtet werden.

2. Darstellung von Celluloselauraten.

5 g trockene Cellulose wurden mit einer Lösung von 18 g Laurinsäurechlorid (3 Mole auf einen Glukoserest) in 500 ccm Benzol gut vermengt, die Mischung mit 50 ccm Pyridin in Benzol versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden der Lösung erhitzt. Das wie bei der Darstellung der Stearate abgetrennte Reaktionsprodukt extrahierten wir 24 Stunden lang mit Äther, dann noch 12 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff, wobei nicht mehr Fett, sondern nur mehr ein klein wenig Substanz in Lösung ging. Wir erhielten 12,5 g Substanz, die sich äußerlich von der Baumwolle nicht unterschied, in Glyceriden löslich und mit Sudan III anfassbar war.

1,1017 g Substanz gaben 0,7807 g Laurinsäure, entsprechend 70,86%; es lag somit ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Cellulose-Monolaurat und -Dilaurat vor, die Veresterung war genau so weit gegangen wie beim analog ausgeführten Versuch mit Stearinsäurechlorid. — Wir versuchten eine Variation der Ausführung, wobei die Aufschlemnung der Cellulose in der benzolischen Lösung des Säurechlorids erst 3 Stunden erhitzt und dann erst mit Pyridin versetzt wurde, erhielten dabei aber überhaupt keine nennenswerte Ausbeute, weshalb wir wieder auf die bei der Distearat-Darstellung bewährte Ausführung zurückgriffen.

Die Aufschlemmung von 5 g getrockneter Cellulose in einer Lösung von 43,2 Laurinsäurechlorid (6 Mole) in 500 ccm Benzol wurde nach Zusatz von 50 ccm Pyridin 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich die Cellulose fast vollkommen gleichmäßig verteilt. Das nach Stehen des Gemisches über Nacht abgesaugte und durch dreimaliges Auskochen mit Alkohol von der Hauptmenge des Laurinsäureüberschusses befreite Rohprodukt wog 16,4 g. Zur vollständigen Entfettung extrahierten wir im Soxhlet mit Äther (1,2 g Extrakt), dann 12 Stunden mit Benzol (0,4 g Extrakt) und erhielten 14,8 g Rückstand, der sich bei der Analyse als Cellulosedilaurat erwies.

2,3172 g Substanz gaben 1,3868 g Laurinsäure, entsprechend 79,25%. Nachdem dieser Wert immerhin fast 1,5% über dem berechneten liegt, und eine Beimengung von Laurinsäure oder Laurinsäureäthylester nach der Überlieben langen Extraktion ausgeschlossen war, vermuteten wir die Anwesenheit von ein wenig Trilaurat und versuchten die Reinigung des Präparates durch Umfällen, die auch vollständig gelang.

Eine 30%ige Lösung der Substanz in Triisovalerin wurde mit Alkohol versetzt, die Fällung — weiße, strukturlose Flocken — abfiltriert, gewaschen und getrocknet. 0,7620 g Substanz gaben 0,5882 g Fettsäure und diese verbrauchten zur Neutralisation 164,73 mg KOH.

	berechnet:	gefunden:
Fettsäuregehalt	77,82%	77,20%
Neutralisationszahl der Fettsäure	280,23	280,05

Das Cellulosedilaurat ist eine weiße, lockere, kurzfaserige Masse, die sich äußerlich vom Distearat und von der Cellulose kaum unterscheidet. Sie schmilzt bei etwa 250° . Die umgesetzte Verbindung bildet nach dem Trocknen ein schwach verfärbtes feines Pulver, das schon bei 110° klar schmilzt und dessen Schmelze beim Ablühen glasig erstarrt. Die Löslichkeit in Glyceriden ist noch größer wie die des Distearats, schon Triisovalerin löst in der Siedehitze beliebige

Mengen. Die Lösungen sind etwas dünnflüssiger als die des Distearats von gleicher Konzentration, erstarrten aber beim Abkühlen ebenfalls zu durchsichtigen Gallerten. Im Gegensatz zu den Stearatlösungen sind die des Laurats nur durch Aceton und Alkohol, aber nicht durch Äther oder Petroläther fällbar. Durch Lösungen von Sudan III und Nilblau wird auch das Cellulosedilaurat intensiv scharlachrot oder violettrosa echt gefärbt, und zwar verhält sich die aus Glyceridlösungen gefällte Verbindung wie die ungefällt. In Kupferoxydammoniak ist das Laurat vollkommen unlöslich. Gegen Jodschwefelsäure verhält es sich wie das Stearat.

Die Ausbeute an rohem Celluloselaurat entspricht nicht völlig der angewandten Cellulosemenge, ein Teil derselben mußte also bei der Darstellung in Form irgendwelcher Derivate gelöst worden sein; er wurde bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung gefunden. Diese Lösung von überschüssigem Laurinsäurechlorid, Pyridin und Pyridinchlorhydrat in Benzol wird nach dem Abfiltrieren des Reaktionsproduktes zwecks Entfernung des Pyridins und Zerlegung des Säurechlorids mit angesezertem Wasser ausgeschüttelt, dann wird das Benzol abgetrieben und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Dabei schied sich die gesuchte Substanz als hellgelbes, lockeres Pulver ab. Sie löst sich in Äther, Amylalkohol, Essigester und in den chlorhaltigen Lösungsmitteln, während sie in Alkohol, Aceton, Petroläther und Eisessig unlöslich ist. Der Schmelzpunkt ist 142°.

0,7079 g Substanz gaben 0,5896 g Laurinsäure, entsprechend 83,29%. Nachdem Cellulosedilaurat 77,82%, Cellulose-trilaurat 86,20% Laurinsäure enthält, stimmt der gefundene Wert auf ein Gemisch von 1 Teil Dilaurat und 2 Teile Trilaurat. Ob diese Verbindungen oder entsprechende Derivate von Abbauprodukten der Cellulose vorliegen, kann erst eine eingehendere Untersuchung ergeben.

B. Umesterungen.

Die Umesterung der Cellulose mit Estern der höheren Fettsäuren geht schon beim Erhitzen der Reaktionsgemische im offenen Gefäß vonstatten, das Entweichen des freiwerdenden Alkohols kann die Umsetzung natürlich nur befördern. Da aber die übrigen Umesterungen nur im geschlossenen Gefäß möglich sind, wurden des Vergleiches wegen alle Versuche im Autoklav ausgeführt. Das Reaktionsgemisch — Cellulose und Fettsäureester oder Celluloseester und Alkohol — wurde in einem Glaseinsatz gewogen, die in der Fasermasse eingeschlossene Luft bei Verwendung niedrig siedender Reaktionskomponenten durch Aufkochen, sonst durch Evakuieren, entfernt, das Glas eingesetzt, der Autoklav verschraubt und durch wiederholtes Einpressen und Auslassen von Wasserstoff entlüftet. Dann wurde wieder Wasserstoff bis zum Drucke von 50 Atmosphären eingelassen und im Eisenfeilebad allmählich auf 270° erhitzt. Diese Temperatur hat sich auch bei anderen Umesterungen ohne katalytische Hilfsmittel als nötig erwiesen und wurde deshalb beibehalten. Bei allen Versuchen wurde 5 Stunden lang erhitzt.

1. Umesterung von Acetylcellulose mit Alkoholen.

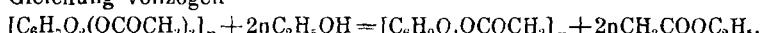
Als Ausgangsmaterial diente ein Triacetat von der Firma Kahlbaum. Das Präparat enthielt 58,1% gebundene Essigsäure, was einem Gemisch von 93% Triacetat und 7% unveränderter Cellulose oder einer Mischung von rund 80% Triacetat und 20% Diacetat entspricht. Natürlich liegt eine Mischung der beiden Acetate vor, was wir auf alle Fälle durch Lösen und Wiederabscheiden der Substanz kontrollierten. Die Acetylcellulose löst sich außer in den bereits bekannten Lösungsmitteln wie Dichloräthylen auch in Glyceriden, doch nimmt die Löslichkeit im Gegensatz zu jener der Celluloseester höherer Fettsäuren mit steigendem Molekulargewicht der Glyceride ab. Triacetin löst schon in der Kälte sehr gut, Tributyrin und Trivalerin lösen in der Wärme sehr gut, beim Erkalten scheidet sich die Substanz zum mehr oder weniger großen Teil wieder ab, Tricaprylin löst auch in der Wärme wenig, Triolein überhaupt nicht. Aus den Lösungen in Tributyrin usw. wird die Verbindung durch Äther gefällt.

Zur Umesterung mit Äthylalkohol wurden 2 g Acetylcellulose mit 50 g absolutem Alkohol, d. i. ein etwa 30facher Überschuß, in der oben beschriebenen Weise reagieren gelassen. Die Substanz sinterte dabei zu einer schwach verfärbten grau-weißen, sehr zähnen, hornartig schneidbaren Masse, die nach gründlichem Waschen mit Alkohol und Trocknen 1,3 g wog.

1,045 g Substanz gaben 0,2831 g Essigsäure;

für $(C_6H_{10}O_4OCOCH_3)_n$ berechn. 29,04% gefund. 27,09% $C_6H_{10}O_2$

Die Alkoholyse war demnach bis zur Stufe des Cellulosemonoacetats gegangen, rund zwei Drittel der Essigsäure des Ausgangsmaterials mußten in Äthylacetat verwandelt worden sein. Tatsächlich enthielt denn auch der überschüssige Alkohol, in dem Essigester schon durch den Geruch wahrgenommen wurde, 0,75 g Essigsäure als Acetat, das sind rund 65% der im Ausgangsmaterial enthaltenen Menge. Die Übereinstimmung ist so groß, wie bei der präparativen Aufarbeitung überhaupt möglich; es hat sich also eine Umesterung im Sinne folgender Gleichung vollzogen



Zur Umesterung mit Isoamylalkohol wurden 50 g desselben auf 3 g Acetylcellulose, d. i. nur ein etwa zehnfacher Überschuß angewendet, sonst aber die gleichen Bedingungen wie bei der Äthanolysen eingehalten. In diesem Falle blieben nur etwa 0,3 g ungelöst in Form

eines grauweißen, nicht ohne Zersetzung schmelzenden Pulvers, in dem keine Strukturelemente mehr zu erkennen waren.

0,2663 g Substanz gaben 0,1273 g Essigsäure;
für $C_6H_{10}O_4OCOCH_3$ berechn. 48,8% gefund. 47,8% $C_6H_{10}O_2$. Die Hauptmenge der Acetylcellulose hätte sich gelöst. Nach dem Filtrieren der gelblich gefärbten, trüben, stark nach Amylacetat riechenden Lösung, Eindampfen des Filtrats und Trocknen des Rückstands blieben 2,2 g einer braunschwarzen, etwas klebrigen, stark bitter schmeckenden Masse zurück, die sich in Wasser und Alkohol vollständig löste.

1,0752 g Substanz gaben 0,3100 g Essigsäure;
für $C_6H_{10}O_4OCOCH_3$ berechn. 29,4% gefund. 28,6% $C_6H_{10}O_2$. Demnach wurde der größte Teil des Celluloseesters wieder zu Monoacetat, ein kleiner Teil nur bis zur Diacetat-Stufe gespalten, zugleich aber die Hauptmenge der Ester weitestgehend abgebaut.

2. Umesterungen von Cellulosestearaten mit Alkohol.

Bei einem Vorversuch mit dem rohen Cellulosemonostearat und Äthylalkohol (2 g + 50 g) war nach fünfstündigem Erhitzen auf 270° kaum $\frac{1}{10}$ der Stearinsäure als Äthylester in Lösung gegangen; wir isolierten 0,18 g. Damit stimmte überein, daß der ungelöste Rückstand, eine braune, äußerst mürbe Fasermasse, eine entsprechend verringerte Verseifungszahl, 111,5, zeigte.

Bei einem Versuch mit 3 g Cellulosedistearat und 60 g Äthylalkohol blieben 2,4 g Substanz praktisch unverändert. Die Fasern waren zwar sehr mürbe, leicht zerreibbar geworden, das Lumen nur mehr bei wenigen erkennbar, aber Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit und das Verhalten gegen Farbstoffe waren unverändert. Der Stearinäuregehalt war nur wenig verringert.

0,7522 g Substanz gaben 0,6042 g Stearinsäure, entsprechend 80,3%. Der in Lösung gegangene Teil, 0,6 g = 20%, erwies sich als ein Gemisch von Äthylstearat und Zerfallsprodukten der Cellulose.

Ein unter ganz gleichen Bedingungen mit Isoamylalkohol ausgeführter Versuch verlief nur insofern anders, als der unzersetzte gebliebene Teil des Cellulosedistearats seine Struktur fast völlig verlor. Nach Ablauf der fünfstündigen Reaktionszeit war der Autoklaveninhalt in zwei Schichten getrennt, unter dem Amylalkohol befand sich eine weiche Galleite, die nach Waschen mit Äther und erschöpfender Extraktion mit Benzol 2 geingerbtlich gefärbten, hornartigen, nicht zerreibbaren Masse zurückließ. Unter dem Mikroskop waren nur wenig kurze Fasern zu erkennen, die Hauptmasse war strukturlos. Der Schmelzpunkt war jedoch unverändert, ebenso die Löslichkeit in Glyceriden und die intensive Rotsärfbung mit Sudan III.

1,0032 g Substanz gaben 0,8203 g Stearinsäure = 81,77%. Die vorzügliche Übereinstimmung des Stearinäuregehaltes mit dem theoretischen Wert (81,9%) beweist, daß tatsächlich ein chemisch unverändertes Cellulosedistearat vorliegt, das sich aber jedenfalls bei der hohen Reaktionstemperatur im Isoamylalkohol gelöst und beim Erkalten wieder abgeschieden hatte. — Aus der amylalkoholischen Lösung konnten 0,4 g Stearinäureisoamylester isoliert werden.

0,3880 g Substanz verbrauchten zur Verseifung 62,68 mg KOH und gaben 0,3140 g Stearinsäure;

	berechn.	gefunden.
Verseifungszahl	158,3	161,3
Stearinsäure	80,2%	80,9%

Die Lösung enthielt ferner außer Spuren von freier Stearinäure die Abbau- oder Zersetzungspprodukte der abgespaltenen Cellulose, vielleicht auch Alkylderivate derselben.

3. Einwirkung von Fettsäureäthylestern auf Cellulose.

a) Essigester. Je 5 g sorgfältig getrocknete Cellulose wurden mit 48 g Essigester im Autoklaven bis 5 Stunden auf 270° erhitzt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. In der dem Aussehen nach fast unveränderten, nur etwas gelblich gewordenen Fasermasse bestimmten wir den Gehalt an gebundener Essigsäure durch Verseifen mit Alkali, Ansäuern, quantitativen Abtreiben mit Wasserdampf und Titrieren des Destillates. Die unlöslichen Produkte verschiedener, nur wenig varierter Versuche enthielten 1,85%, 3,96 und 6,15% Essigsäure, also im günstigsten Falle nur 20% Cellulosemonoacetat oder entsprechend geringere Mengen höher acetylierter Ester. Die Untersuchung des in Lösung gegangenen Teiles steht noch aus.

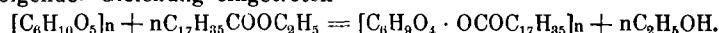
b) Caprylsäureester. Die Einwirkung von Caprylsäureester, in der gleichen Weise wie die Versuche mit Essigester ausgeführt, ergab ebenfalls nur eine ganz geringfügige Umesterung. Etwa 80% der angewandten Cellulose blieben ungelöst und zeigten noch die ursprüngliche Struktur; die Verseifungszahl war 70,2, doch wurde bei der Abspaltung und Isolierung der gebundenen Fettsäure keine entsprechende Menge Caprylsäure (auch nicht unter Berücksichtigung des Alkali-Verbrauchs der Cellulose) gefunden.

c) Laurinsäureester. Die Umsetzung ging wider Erwarten nicht besser vonstatten als die mit den Estern der niedrigeren Fettsäuren. Auch bei Zusatz von Pyridin zum Reaktionsgemisch enthielt der ungelöste Teil nur wenige Prozente gebundener Laurinsäure.

d) Stearinäureester. Die ersten Versuche führten wir einfach in der Weise aus, daß je 5 g Cellulose in 50 g geschmolzenem Stearinäureäthylester verteilt, die Luft sorgfältig abgesaugt und hierauf die Reaktionsgemische mehrere Stunden unter Überleiten von Wasserstoff auf 230–270° erhitzt wurden. Dann wurde das Ungeklärte abgesaugt, gründlich gewaschen und lange, bis 30 Stunden, mit Petroläther und

Benzol extrahiert. Bei kürzerer Einwirkung zeigten die Produkte Verseifungszahlen um 80, nach 5–6 stündiger Reaktion solche über 130, welche Werte, auch unter Berücksichtigung des Alkaliverbrauchs der Cellulose, auf einen beträchtlichen Gehalt an Cellulosemonostearat (berechnete Verseifungszahl 131,0) schließen lassen. — Der bei der Umsetzung freigesetzte Alkohol ging mit dem übergeleiteten Wasserstoff ab, wurde in vorgelegtem Wasser aufgefangen und durch die Überführung in Jodoform nachgewiesen.

Bei den folgenden Versuchen hielten wir dieselben Reaktionsbedingungen ein, wie bei den Umsetzungen der Cellulose mit Estern niedrigerer Fettsäuren. Dabei ging die Umesterung zwar viel weiter, aber die Cellulose wurde zum Teil auch abgebaut oder zersetzt, die Produkte waren mißfarbt und ziemlich mürbe. Beim Behandeln mit Äther zerfielen die mürben Fasern in eine pulverförmige, nicht homogene Masse; der eine, helle und leichter schmelzende Teil löste sich in Petroläther, der dunkler gefärbte Teil nur in Glyceriden. Der petrolätherlösliche Teil gab bei der Analyse 90,66% Stearinsäure. Nachdem sich für das Tristearat der Cellulose oder eines ihrer Depolymerisationsprodukte ein Gehalt von 88,7% Stearinsäure berechnet, liegt eine solche Verbindung vor. Die Analyse des nur in Glyceriden löslichen Anteiles ergab einen Stearinsäuregehalt von 65,1%, welcher Wert mit dem für Cellulosemonostearat berechneten (66,3%) annähernd übereinstimmt. Es ist also folglich wenigstens eine Umesterung nach folgender Gleichung eingetreten



Ob das Cellulosemonostearat mit Stearinsäureester noch weiter reagiert oder ob nur seine Depolymerisationsprodukte zu Di- und Tristearaten umgesetzt werden, läßt sich auf Grund der vorläufigen Beobachtungen nicht entscheiden. [A. 271.]

Zur Frage der Urteergewinnung und Bewirtschaftung.

Von Dozent Dr.-Ing. M. DOLCH, Wien.

(Eingeg. 5.12. 1921.)

I. Teergewinnung.

Die rationelle Auswertung der Brennstoffe ist mit der Aufnahme der Urteerbewirtschaftung in ein neues Stadium getreten und wenn auch die eingeleitete Bewegung zugunsten einer möglichst weitgehenden Erfassung der in der Kohle vorhandenen Wertstoffe in hochwertiger Form heute bis zu einem gewissen Grade erst angeschnitten erscheint, so dürfte eine zusammenfassende Besprechung des bisher Erreichten und die Entwicklung von Richtlinien, die für die Weiterführung und Ausgestaltung der bisherigen Arbeiten maßgeblich sind, doch wohl angebracht sein.

Die nachfolgenden Ausführungen bezwecken einen solchen Versuch; sie verzichten dabei auf die wissenschaftliche Auswertung der gewonnenen Ergebnisse und wollen lediglich versuchen, den heutigen Stand der Urteergewinnung und Verarbeitung nach den verschiedenen Möglichkeiten, die sichergestellt sind, zu erörtern und dann die Entwicklungsmöglichkeiten der ganzen Frage freizulegen.

Das bisher Erreichte, die Wege, welche eingeschlagen wurden, waren bis zu einem gewissen Grade zwangsläufig bestimmt durch die während des Krieges gegebenen Voraussetzungen; heute haben die Bedingungen für den Ausbau des Erreichten vielfach grundlegende Änderungen erfahren und die Berücksichtigung dieser Änderungen wird von entscheidender Bedeutung dafür sein, ob die ganze Frage rasch einer befriedigenden Lösung zugeführt werden kann, oder eine Reihe von Nebenentwicklungen erst wird durchlaufen müssen, ehe ihre Durchführungsmöglichkeiten klar erfaßt und realisiert werden können.

Zweifellos ist der Grundgedanke, welcher den Anstoß zur großzügigen Teerbewirtschaftung gegeben hat, der Gedanke, Rohölprodukte aus dem Teer zu gewinnen, der leitende Gedanke auch weiterhin; der seinerzeit eingeschlagene Weg, die Teergewinnung in erster Linie im Wege der restlosen Vergasung der Kohle sicherzustellen, ist heute nicht mehr aufrechtzuhalten, und man wird vielleicht noch weitergehen und scharf unterscheiden zwischen jenen Teermengen, die nach wie vor bei Vergasung und Entgasung als Nebenprodukt anfallen und zwischen jenen, welche die Grundlage des Fabrikationsprozesses bilden, also zwischen den Verfahren, bei welchen Gas oder Kohle die gesuchten Produkte sind und den Fällen, in welchen der Teergehalt der Kohle Veranlassung zur Verarbeitung gibt und die dann automatisch zur Bewirtschaftung der ölführenden Gesteine und stark veralteten Kohlen überleiten.

Die ganze Entwicklung unserer Brennstoffwirtschaft drängt dabei zwangsläufig die Bearbeitung der Frage auf das Gebiet der Braunkohlen, für das die Teergewinnung in viel höherem Maße aktuell werden wird, als für die hochwertigen Brennstoffe, und darum dürfte die Frage nach den bisher erzielten Ergebnissen hinsichtlich der Urteergewinnung aus Braunkohle von besonderer Bedeutung sein.

Im Vordergrund steht zunächst die Frage, ob und mit welchem Erfolg die Bewirtschaftung des Teers bei der Vergasung der Braunkohle möglich ist, wobei unter diesem Begriff in erster Linie an die mehr oder minder strukturlosen, stark wasserhaltigen Kohlen

gedacht werden soll, wie sie z. B. im Rheinland vorkommen und für welche auch bereits genügend Versuchs- und Erfahrungsmaterial vorliegt, im Gegensatz zu den hochwertigen Braunkohlen Böhmen.

Die Versuche, Rohbraunkohlen zu vergasen, haben zunächst nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt, und die für die Vergasung besonders angepriesenen Generatortypen, wie zum Beispiel der Heller-Generator, haben ganz versagt: die Übertragung der mit hochwertiger Braunkohle gewonnenen Ergebnisse auf die niederwertige deutsche Braunkohle hat sich als unstatthaft erwiesen.

Die für die Erzielung eines gleichmäßigen Generatorganges ebenso sehr wie für die Gewinnung guten Teers in befriedigender Ausbeute unbedingt notwendige Bildung und Stabilisierung einer nicht zu niedrigen Reduktionszone ist bei dem hohen Wassergehalt der Kohle und dem dadurch verursachten kalten Gang des Generators besonders schwierig, so daß örtliche Durchbrennungen und Bildungen von Schlackennestern nicht zu vermeiden waren.

Über die Versuche, diesen Übelstand durch die Einstellung hoher Schüttböden abzuheben, berichtet Bamsen, und die gefundenen Ergebnisse stimmen mit Feststellungen, die im Stahlwerk Boehler gewonnen wurden, überein.

Die bereits erwähnte niedrige Temperatur ist dann auch Ursache, daß die Teerausbeute aus nasser Kohle nur sehr gering ist, da eben die im Generator notwendige Temperatur zur Zersetzung des Bitumens fehlt, weshalb die in erster Linie auf Teer arbeitenden Vergasanlagen für Braunkohle auch zur Vergasung von Briketts übergegangen sind, für welche sich die Teerausbeute für deutsche Braunkohle auf etwa 4% gegen nur 3% für Rohkohle stellt.

Unter neuen und wie uns scheinen will, viel aussichtsreicheren Bedingungen ist die Tieftemperaturengasung an die resultante Auswertung der Kohle herangegangen. Das seinerzeit und zwar schon vor dem Kriege in England aufgenommene Verfahren der Entgasung bei niedriger Temperatur zur Erzeugung eines festen, rauchfreien brennenden Brennstoffs entsprach sowohl der Entwicklungstendenz als auch den Bedürfnissen des Verbrauches viel mehr; seine Durchführung im großen Maßstab scheiterte an der viel zu geringen Leistungsfähigkeit der bislang benützten Verkokungsretorten; die hier einsetzende Entwicklung des Dreirohrrofenbaues bedeutet zweifellos einen gewaltigen Schritt nach vorwärts und hat die ganze Frage der Lösung erheblich näher gebracht. In dem gleichen Augenblick, da der Gesichtspunkt der Rohstoffgewinnung aus der Kohle stärker betont wird, da versucht wird, eine Anlage auf Grund der möglichen Teergewinnung aufzubauen, ergeben sich bei der Vergasung der Kohle so gewaltige Mengen anfallenden, niederwertigen Generatorgases, daß sich einer lohnenden Verwertung derselben nur in den seltensten Fällen günstige Aussichten eröffnen werden. Die ersten zur Teergewinnung im größten Maßstab in Deutschland gebauten Anlagen haben denn auch die Verwertung der anfallenden Gase als Frage sekundärer Art betrachtet; unter dem Gesichtspunkt, der im Kriege bestandenen unbedingten Notwendigkeit der Schaffung von Ersatz für fehlende Rohölzufuhren mag dies in Kauf genommen werden, mit der Einstellung normaler Bedingungen wird sich ein solcher Vorgang weder privatwirtschaftlich noch volkswirtschaftlich auf echterhalten lassen. Wie sehr sich die Verhältnisse wirtschaftlich zugunsten der Teerbewirtschaftung erhöhten hatten, mag aus der Feststellung erheben, daß in einer Reihe von Fällen, welche hinsichtlich der wirtschaftlichen Aussichten damals durchgerechnet wurden, sich die Tatsache er eben hatte, daß es zweifellos wirtschaftlich günstiger war, das anfallende Gas ungenutzt entweichen zu lassen oder zu verbrennen, als den Vergasungsvorgang den Absatzmöglichkeiten für das Gas, den Belastungsschwankungen einer Gasabgabestelle zu unterwerfen; in demselben Augenblick, da der Teerpriß in Beziehung zum Wärmepriß der Kohle gebracht wird, verbietet sich ein derartiger Vorgang von selbst und die bisherigen Erfahrungen legen gerade hinsichtlich der Bewertung des Urteers Reserve auf, wenn man sich nicht sehr unangenehmen Überraschungen aussetzen will. Die vielfach übertriebene Bewertung des Urteers und die dadurch verursachte scheinbare Rentabilität der Vergasung in einer ganzen Reihe von Fällen wird der Einstellung einer Beziehung von Erdölpreisen zu Teerverkaufspreisen Platz machen müssen, und schon die Tatsache, daß das Teerkontingent heute und wohl noch geraume Zeit gegenüber der Rohölherzeugung sehr bescheiden bleiben wird, läßt die Teerkonjunktur eng an die Verhältnisse auf dem Markt für Rohölprodukte gebunden erscheinen.

Zweifellos kann es nach wie vor Fälle geben, in denen die wirtschaftlichen Bedingungen zufolge niedriger Kohlenpreise und hoher Teerausbeuten so günstig sind, daß auf eine Berücksichtigung der anderen anfallenden Produkte verzichtet werden kann, oder daß sie kostenmäßig doch stark zurücktreten; ein Fall, dessen Eintreten über die Möglichkeit der Bewirtschaftung der ölführenden Schiefer in den meisten Fällen entscheidet wird; für die Mehrzahl unserer Kohlen aber wird eine tragfähige Basis für den Prozeß nur dann zu schaffen sein, wenn es gelingt, die Gesamtheit der in der Kohle enthaltenen Werte zu erfassen und der Verwertung zuzuführen, und gerade in dieser Hinsicht dürfte die Entgasung der Kohle gegenüber der vollständigen Vergasung allgemeinere Anwendbarkeit haben und bessere Aussichten bieten.

Ein wirtschaftlich sehr wichtiges Moment ist in der Tatsache gegeben, daß die Halbverkokung ihre Anlage bei richtiger, den Bedürfnissen angepaßter Dimensionierung praktisch stets mit Vollast in