

vielleicht auch die Bildung von Flußsäure als die Ursachen des Fluorverlustes angesprochen werden.

Bei der technischen Herstellung von fluoridhaltigen Schmelzen in Wannenöfen mit direkter Flammenbeheizung wirken sich diese Ursachen besonders stark aus, weil

1. der Flammengasstrom Spülgaswirkung hat und infolgedessen besonders viel Fluorid absublimiert;
2. der Flammengasstrom stets Wasserdampf enthält, der die Bildung von Flußsäure bewirken kann.

#### Zusammenfassung.

1. In vorliegender Arbeit ist an Hand analytischer mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen dem Verhalten der Fluoride in getrübten Gläsern nachgegangen worden.

Die mikroskopische Untersuchung von zum Teil einer besonderen thermischen Behandlung unterworfenen emailähnlichen Schmelzen zeigt durchweg, daß die Trübung hervorgerufen wird durch eine kristallisierte, im Grundglase verteilte Substanz.

Die teilweise oder hauptsächliche Verursachung der Trübung durch eingeschlossene Gasblasen oder durch Bestandteile des Grundglases, die sich ausgeschieden haben, konnte nicht bestätigt werden.

2. Durch die Ergebnisse der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen wird erwiesen, daß bei Verwendung von Natrium- und Aluminiumfluorid die Trübung hervorgerufen wird durch Ausscheidung

von Natriumfluorid. Bei Verwendung von Flußspat wird die Trübung bedingt durch Ausscheidung von Calcium- und Natriumfluorid nebeneinander, deren Mengenverhältnis von Zusammensetzung des Grundglases und thermischer Behandlung abhängt.

3. Die kristallographische Ausbildung des in dem Grundglase verteilten Trübungsmittels ist maßgebend für die technische Brauchbarkeit der betreffenden Masse. Diese Ausbildungsart wird beeinflußt in erster Linie durch die thermische Behandlung, erst in zweiter Linie durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze.

4. Es wird festgestellt, daß die Verluste an Fluor, die beim Erschmelzen der Gläser entstehen, nur einen Bruchteil des gesamten Fluorgehalts umfassen. Die Annahme dieses Verlustes durch Bildung und Flüchtiggehen von Siliciumfluorid konnte nicht bestätigt werden.

Es hat sich dagegen ergeben, daß die Erklärung dieses Verlustes infolge Sublimation von Alkali- und Aluminiumfluorid sowie infolge der Bildung von Flußsäure durch diese Untersuchungen eine feste Stütze erhält.

[A. 320.]

#### Literaturnachweis.

- 1) Vogt, Ref.: Sprechsaal 23 (1909).
- 2) Grünwald, Chem.-Techn. d. Emailrohmaterialien, S. 123, Berlin 1922.
- 3) Musiol, Journ. Americ. Ceram., 105 (1924).
- 4) Meyer u. Havas, Chem.-Ztg., 758 (1909).
- 5) Muschiol, Keram. Rundschau, 4 (1926).
- 6) Havas, Dissertation, T. H. Karlsruhe 1910.
- 7) Bock, Chem.-Ztg. 730 (1905).
- 8) Waldbott, Journ. Americ. Chem. Soc. 16, 418.

## Bemerkungen über die sogenannten „Algen“ der Bogheadkohlen.

Von Dr. HELLMERS und Dr. POTONIÉ.  
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 24. Nov. 1926.)

Bei der Mazeration der Bogheadkohlen mit Schulzes Mazerationsgemisch werden aus ihnen transparente Körperchen herausgelöst, die von Bertrand, Renault, Zalesky, Thiesse und anderen für Algen gehalten werden. Dieselben Körper beschrieb dagegen Jeffrey als Sporen. Beide Deutungen scheinen uns wenigstens bei den meisten Bogheadkohlen nicht zutreffend zu sein, und zwar aus folgenden Gründen:

Löst man aus Kohlen, die einwandfrei Sporen enthalten, diese durch Schulzes Mazerationsgemisch heraus, so erhält man häutige Gebilde, die, ganz wie das rezente Cutin, sämtliche üblichen mikrochemischen Reaktionen ergeben. Die von uns zunächst untersuchte Bogheadkohle von Autun zerfiel nach zwei- bis dreiwöchiger Behandlung mit Schulzes Gemisch in schuppig-blättrige Aggregate, wobei sich die Farbe in schmutzig-hellgelb änderte. Bei mehrtägigem Erwärmen auf ungefähr 80° C zerfielen die Kohlen schon nach einigen Tagen. Unter dem Mikroskop konnte man erkennen, daß die einzelnen Aggregate kleiner Kugelchen wiederum in zusammenhängenden Haufen angeordnet waren. Sie bildeten weit aus die Hauptmenge des Mazerationproduktes. Ihre Farbe war schmutzig-braungelb bis grünlich. Stellenweise täuschten besser erhaltene, also noch zusammenhängende Aggregathäufchen das Bild einer zelligen Struktur vor. Sehr untergeordnet traten auch Holzsplitterchen von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe auf.

Dann untersuchten wir Bogheadkohle von Lugau-Ölsnitz, die im Gegensatz zur Kohle von Autun in gänzlich voneinander getrennte Körperchen von Linsenform zerfiel (Abb. 1). Die verkittende Substanz verschwindet hierbei fast völlig. Die Mazerationprodukte beider Kohlen wurden zur Prüfung ihrer Löslichkeit in Benzol

mit einem Tropfen Benzol auf einem Objektträger bis zur Verdunstung des Benzols erhitzt und dann unter dem Mikroskop untersucht. Es ergab sich bei beiden Kohlen dasselbe: Neben gut erhaltenen Linsen sah man nach

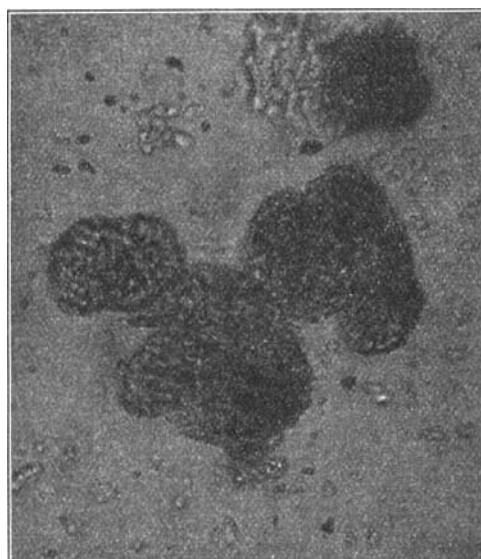


Abb. 1. Mazerationprodukten aus der Kohle von Lugau-Ölsnitz.

dieser Behandlung auch stark angegriffene. Cutinhäute hätten sich nicht merklich verändert dürfen; keinesfalls wären sie zum Teil aufgelöst worden. Bei der Färbung mit Sudan 3 ergaben die Mazerationprodukte beider Kohlen, ebenso wie die Sporenhäute, die man aus unzweifelhaften Sporenkohlen isoliert, positive Reaktion.

Nach einwöchiger Behandlung mit konzentrierter Natronlauge, die täglich sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, zeigten die Körperchen keine Gelbfärbung, ja überhaupt kaum eine Farbänderung. Diese Tatsache spricht auch dagegen, daß die Körperchen aus Cutin bestehen, denn auch fossiles Cutin reagiert mit Natronlauge unter Gelbfärbung. Statt der Gelbfärbung beobachtet man bei den einzelnen Körperchen eine weitgehende Auflösung der einzelnen Aggregate und eine Zerstörung der einzelnen Körper. Cutin wäre bei der gleichen Behandlung so gut wie unverändert geblieben.

Aus den obigen Versuchen geht offenbar hervor, daß es sich bei dem Mazerationsprodukt der Bogheadkohlen unmöglich um Cutinhäute handeln kann, denen

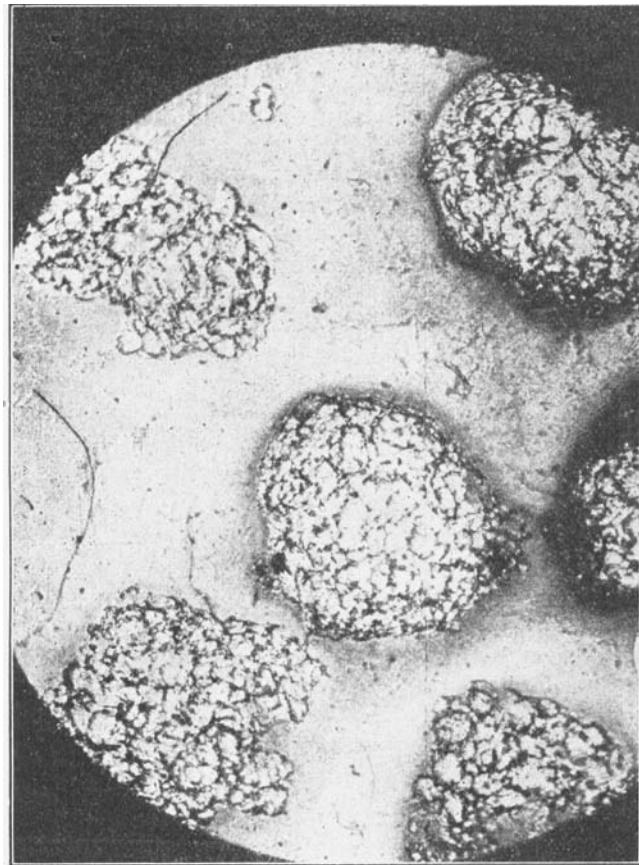


Abb. 2. Künstliche Paraffinaggregate, die den „Algen“ aus der Lugauer Kohle (Abb. 1) sehr ähnlich sind.

vielleicht, wie erwartet werden könnte, eine besonders ausgebildete Oberfläche das aus Dünnschliffbildern bekannte Aussehen verleiht. Wir haben hier vielmehr offenbar mehr oder weniger linsenförmige Zusammenballungen von vielen kleinen, kugeligen bis linsenförmigen, massiven Bitumenkörperchen vor uns. Häutige Gebilde, die man, wenn die Körperchen Sporen wären, unbedingt hätte finden müssen, konnten in den von uns untersuchten Bogheadkohlen trotz eifrigsten Suchens überhaupt nicht ermittelt werden.

Nun können aber durch physikalische Vorgänge, die vielleicht mit der Gerinnung zu vergleichen sind, Gebilde erzeugt werden, die in Form und Aussehen den Körperchen der Bogheadkohlen sehr ähnlich sind. Wir stellten einige Versuche in der Richtung an, die im folgenden beschrieben werden sollen. Unter anderem wurde in eine wässrige Gelatinelösung geschmolzenes Paraffin gebracht und solange kräftig verrührt, bis die Gelatine zu erstarrten begann. Wir brachten dann Dünnschnitte der erkalteten Gelatine unter das Mikroskop

und fanden darin Paraffinaggregate, die in ihrem Aussehen durchaus neben die fraglichen Körperchen aus der Bogheadkohle gestellt werden können (Abb. 2). Man kann weiterhin durch Variation der Versuchsbedingungen die verschiedensten pseudoorganischen Strukturen erhalten. So erzielt man bei wenig Paraffin in viel Gelatine einzelne Paraffinkügelchen, deren Größe und Anordnung sich durch die Dauer des Rührens und die Konzentration der Gelatinelösung weitgehend beeinflussen läßt. Bringt man dagegen viel Paraffin mit wenig Gelatinelösung zusammen, so entstehen aus den Paraffinkügelchen Aggregate von einer zellgewebeähnlichen Struktur. Diese Paraffinzusammenballungen bestehen aus vielen kleinen kugeligen Tröpfchen. Daß sich ganz ebenso die Gerinnungskörperchen der Bogheadkohlen aus vielen einzelnen Tröpfchen zusammensetzen, erkennt man am Dünnschliff der Kohlen nicht so gut wie an ihrem Mazerationsprodukt. Der scheinbare Unterschied zwischen Zellraum und Zellwandung kommt durch Lichtbrechung und weiter durch die die Kügelchen scheidende Substanz zustande. In unserem Versuch wäre das also die Gelatine. Besonders gut ließen sich diesen ähnlichen Verhältnisse bei der Lugauer Kohle beobachten. Ähnliche Versuche hat ja auch schon Leduc angestellt. Er sagt z. B. in seinem Buch: „Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhang“ auf S. 194: „Die durch Diffusion und nachfolgende Kohäsion erzeugten Waben und Zellstrukturen sind bei allen möglichen Flüssigkeiten und bei Kolloidallösungen, sondern sogar bei Lösungen kristallisierender Körper, d. h. bei vollkommenen Lösungen.“

Als die Muttergesteine der Bogheadkohlen werden gewisse rezente Sapropelite betrachtet. Sie stellen im wesentlichen eine Gallerte dar, befinden sich also im Gelzustand der Kolloide. Sie sind aber keineswegs ein chemisch einheitliches Kolloid. Von vornherein sind in ihnen die verschiedensten chemischen Verbindungen vorhanden: einmal die Protopbitumina<sup>1</sup>), die Muttersubstanzen der Bitumina, wie insbesondere die Fette und Öle; und dann einige Protohumite, wie die Kohlenhydrate der Algenzellwände usw.

Protopbitumina und Protohumite sind, solange der Schlamm noch viele Organismenreste enthält, die ihre Form behalten haben, innerhalb der Gesamtmasse zwar schon stark, jedoch keineswegs gleichmäßig verteilt. Wo jedoch die organischen Formen verschwinden, finden sich unter Umständen chemisch mehr oder minder miteinander verwandte Bestandteile zusammen, wie manche Faulschlammdünnschliffe zeigen. Wie es der Kolloidnatur der Sapropelite entspricht, werden in ihnen nur langsame Diffusionsbewegungen stattfinden. Noch so langsame Diffusionsbewegungen würden aber zu guter Letzt stets zu einer gleichmäßigen Verteilung der diffundierenden Substanzen führen, wenn nicht die langsame Bewegung der Teilchen schließlich aufhörte. Daß eine gleichmäßige Verteilung nicht immer zustande kommt, kann daran liegen, daß der Gehalt an koagulierbarer Substanz in diesen Fällen ein verhältnismäßig großer ist. Außerdem kann das Eintreten einer Gerinnung von der Geschwindigkeit der Abnahme des Steinswassers abhängig sein. Der Wassergehalt jeder Kohle verringert sich bekanntlich mit ihrem geologischen Alter. Braunkohlen können bis zu 20% Wasser enthalten; Steinkohlen weisen nur 2—5,7% auf. So kann schließlich, wo zwei Teilchen sich nähern, die Koagulationswirkung größer sein als die Diffusionswirkung. Wenn nach alledem die Algenatur der

<sup>1)</sup> Potonié. Kohlenpetrographie.

Bitumenkörper mindestens der Lugauer Kohle noch unwahrscheinlicher wird als schon bisher, so deckt sich dies mit den Untersuchungen von Stach<sup>2</sup>), der ähnliche mehr oder weniger linsenförmige, allerdings humitische Gebilde in der Pechkohle von Peißenberg fand, und zwar mitten im Holz. An solcher Stelle ist die Existenz von Algen aber schlechterdings unmöglich.

Außer diesen Überlegungen spricht noch folgendes Argument gegen die Algennatur der fraglichen Gebilde: Es ist auffällig, daß sich in allen Mattkohlen, in denen überhaupt solche „Algen“ nachweisbar sind, immer wieder nur solche der beiden Grundtypen „Pila“ und „Reinschia“ vorfinden. Vor allem aber sind die Pseudalgen innerhalb derselben Kohlenart immer so gut wie miteinander gleichartig, als habe früher das Algen-

<sup>2</sup>) Stach. Die Peißenberger Pechkohle. Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 1925.

plankton bestimmter Gegenden auf weite Strecken und für lange Zeiten nur immer aus einer einzigen Art bestanden.

Aber selbst wenn man trotz der großen Unwahrscheinlichkeit, ja Unmöglichkeit daran festhalten wollte, daß die besprochenen Körper die Formen von Algen wiedergäben, könnte man auch dann nicht ohne eine Anreicherung und Koagulation des Bitumens in ihnen auskommen. Auch bei Arten, die von vornherein sehr viel Protobitumen enthalten hätten, wäre die Erhaltung der Form in der beobachtbaren Weise doch unmöglich gewesen ohne eine weitere Zufuhr von imprägnierender Substanz. Es muß also auch bei der Algenhypothese eine Koagulation von bituminösen Substanzen angenommen werden. Wenn aber eine solche Koagulation stattfindet, so muß, wie wir zeigen konnten, auch ohne die Anwesenheit von Algen eine „Algenstruktur“ auftreten.

[A. 332.]

## Entphenolung der Kokereiabwässer.

Von Dr. F. RASCHIG.

Vorgetragen auf den Jacobi-Schächten der Gutehoffnungshütte in Osterfeld am 8. Juni 1927 anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen.

(Eingeg. 16. Juni 1927.)

Die Abwässer der Kokereien des Ruhrgebietes werden im wesentlichen in einem besonderen Kanal, dem sogenannten Emscher-Kanal, gesammelt, sodann geklärt und schließlich dem Rhein unterhalb von Duisburg zugeführt. Bei dieser Klärung werden natürlich die in dem Wasser gelösten Bestandteile nicht entfernt. Von solchen Bestandteilen spielt die Hauptrolle die Carbolsäure, d. h. Phenol und Kresole. Denn die Abwässer röhren ja daher, daß beim Verkokungsprozeß eine gewisse Menge Wasser neu gebildet wird und daß ferner die Kohlen direkt aus der Aufbereitung, also mit einem Wassergehalt von im Mittel 10%, dem Koksofen zugeführt werden. Man kann daher rechnen, daß ungefähr 15% des Gewichts der verkockten Kohlen an Gaswasser entstehen.

Dieses Gaswasser wird bekanntlich restlos auf Ammoniak verarbeitet. Man kann rechnen, daß bei der Abkühlung der Kokereigase, wobei sich Teer im Gaswasser abscheidet, ungefähr die Hälfte des vorhandenen Ammoniaks sich im Gaswasser vorfindet. Die Aufarbeitung geschieht in der Regel so, daß das Gaswasser mit Kalk destilliert und das entweichende Ammoniak in ununterbrochenem Gange dem Gasstrom wieder zugeführt wird. Alsdann wäscht man das gesamte Gas mit starker Schwefelsäure. Dabei verliert es sein Ammoniak vollständig. Es scheidet sich schwefelsaures Ammoniak ab, das durch Zentrifugieren von der Säure getrennt wird.

Aber im Gaswasser sind noch andere flüchtige Erzeugnisse der Kohlendestillation vorhanden. Es finden sich darin vor allen Dingen Phenole, und zwar in einer mittleren Menge von 5 g pro Liter, es finden sich ferner darin Pyridin und seine Homologen und schließlich auch noch in geringer Menge Kohlenwasserstoffe, namentlich Naphthalin. Die Pyridine gehen natürlich bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk ebenfalls über und verunreinigen das schwefelsaure Ammoniak. Die Phenole dagegen bleiben an Kalk gebunden zurück und sind somit in gelöstem Zustande in den Abwässern vorhanden. Sie gehen aber bald in freien Zustand über, weil die Kohlensäure der Luft den Kalk niederschlägt, und in diesem Zustand gelangen sie endgültig in den Rhein.

Es handelt sich hier um ganz gewaltige Mengen. Im Jahre 1913 wurden im Ruhrgebiet 36 Millionen Tonnen Kohlen verkocht. 15% davon bedeuten 5,4 Millionen Kubikmeter Abwässer, und die darin enthaltene Menge an Phenolen beträgt somit bei einem Gehalt von 5% 27 Millionen Kilo. Trotz dieser gewaltigen Menge, die den Phenolgehalt des bei der Verkokung gewonnenen Teers weitauß übersteigt, ist man doch bisher der Gewinnung der Phenole aus den Abwässern nicht nähergetreten, weil die Gewinnungskosten bei dem geringen prozentualen Gehalt des Abwassers keine Aussicht auf einen rentablen Betrieb machen.

Das ist aber in letzter Zeit anders geworden. Denn die großen Phenolmengen, die dauernd in den Rhein gelangen, üben einen schädlichen Einfluß auf das Rheinwasser aus. Schon seit einer Reihe von Jahren macht man die Beobachtung, daß die im Rhein unterhalb von Duisburg gefangenen Lachse deutlich nach Carbol schmecken und damit schwer verkäuflich sind. Die holländische Regierung hat sich schon vor längerer Zeit bei der deutschen Regierung über diese Verseuchung des Rheinwassers und die Schädigung der Fischerei beschwert, und man muß jetzt ohne Rücksicht auf die Kosten und auch wenn keine erheblichen Gewinne in Aussicht stehen, etwas tun, um diesen Übelstand aus der Welt zu schaffen.

Die Emschergenossenschaft, welche die berufene Hüterin der Abwasserverhältnisse des Ruhrgebiets ist, beschäftigt sich schon seit langem mit dieser Frage, und es ist ihr, wie wir dem Vortrag von Bach<sup>1</sup>) entnehmen, der vor einem Jahr auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel gehalten wurde, gelungen, auf biologischem Wege durch gewisse Bakterien die Phenole im Abwasser zu vernichten. Dem Laien wird das zunächst auffallend erscheinen; denn er ist daran gewöhnt, Phenole als Bakteriengift anzusehen. Aber bei sehr starker Verdünnung kehrt sich das Verhältnis um. Gewisse Bakterien nehmen dann Phenole als Nahrung auf, verdauen sie und wandeln sie in unschädliche Produkte um.

<sup>1</sup>) Ztschr. angew. Chem. 39, 706 [1926].