

Originell war auch der mit anderen im Anschluß an die Versuche über Indigosole beschrittene Weg, der in eleganter Weise von der 2-Amino-antrahydrochinondiestersulfosäure in wässriger Lösung zum Indanthren führte.

Seine hervorragenden Fähigkeiten wurden von der Leitung des Werkes anerkannt; sie übertrug Schirmacher nach dem Tode Rosers (1923) die Leitung des Zentrallaboratoriums und berief ihn ins Direktorium. Den vielfältigsten Aufgaben wandte er sich zu. Obwohl mit allen Fasern an der Farbenchemie hängend, stellte er sich den Bedürfnissen der Zeit entsprechend, jeweils auf andere Gebiete um. Wir streifen hier nur katalytische Prozesse und Arbeiten auf dem Gebiete des Zellstoffes, des künstlichen Kautschuks und der synthetischen Riechstoffe. Daneben entfaltete Schirmacher eine umfassende Tätigkeit in der Aus- und Durchbildung des Nachwuchses an Chemikern. War er auch in erster Linie Praktiker, mit einem besonders geschärften Auge für die Erfordernisse der Technik begabt, so war er zugleich ein hervorragender Wissenschaftler. Stets haben er und seine Mitarbeiter den wissenschaftlichen Grundgehalt ihrer Arbeiten mitberücksichtigt und danach ihre Verfahren eingestellt. Auf peinliche Verfolgung aller sich abspielenden Reaktionen wurde ebensolcher Wert gelegt wie auf die exakte Ausarbeitung, so daß, was aus seinem Laboratorium kam, meist nur kleiner Unänderungen bedurfte, um in der Großpraxis erfolgreich bestehen zu können. Mit besonderer Sorgfalt pflegte er

auch den Verkehr mit Forschern an den Hochschulen, von denen einige zu seinen Freunden zählten. Jede Anregung von dort hat er gewissenhaft geprüft und durcharbeiten lassen, jeden Wunsch, der von dort an ihn herangetragen wurde, hat er nach besten Kräften erfüllt.

Als Mensch war Schirmacher von gewinnender Herzensgüte; trat er auch manhaft für seine Überzeugung ein, und stieß er in weltanschaulichen Dingen zuweilen auf Gegnerschaft, so glauben wir doch nicht, daß er jemals Feinde hatte. Bei seiner angeborenen Bescheidenheit ist er öffentlich nicht hervorgetreten, aber sein immer hilfsbereites Wesen und seine fürsorgliche Hand ließen ihn in der Stille viel Gutes tun. Ein feinsinniger Kenner ernster Musik und guter Klavierspieler, liebte er Geselligkeit im kleinen Kreise. Ein weit- und hochherziger Beurteiler der Umgebung, fühlte er mit den vielen und litt unter den Leiden des Vaterlandes, nicht achtend seiner eigenen körperlichen Beschwerden. Von einer kurzen Erholung zurückgekehrt und, wie er glaubte, mit frischer Kraft versehen, ereilte ihn, der bis zuletzt noch der Humorvollsten einer war, durch eine unglückliche Verkoppelung von Umständen der Tod. Viele werden den vorzeitigen Heimgang dieses ausgezeichneten Mannes betrauern; uns, die wir ihm zunächst standen, und für die er ein steter Quell der Anregung war, wird er ein nie verblassendes Vorbild treuer Pflichterfüllung und edlen Menschentumus bleiben.

Bryk, Zahn. [A. 27.]

Zur Frage der Entstehung der Steinkohlen.

Von Dr. WALTER FUCHS und Dr. OTTO HORN,

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

(Eingeg. 19. Dezember 1930.)

Man hat schon wiederholt versucht, die Frage nach der natürlichen Entstehung der Steinkohlen dadurch zu entscheiden, daß man pflanzliche Materialien im Laboratorium der Einwirkung von Druck und erhöhter Temperatur ausgesetzt hat. Die im Anhang gegebene tabellarische Übersicht enthält diesbezügliche Angaben der Literatur. Unter ihnen ist besonders auf die Arbeiten von Bergius hinzuweisen. Auf diesen Versuchen weiterbauend, haben kürzlich Berl, Schmidt und Koch¹⁾ die Versuche zur Herstellung künstlicher Kohlen wieder aufgenommen und Cellulose, Lignin und Fichtenholz der Druckerhitzung mit Wasser in Gegenwart von 2% Alkali unterworfen. Sie haben hierbei Produkte erhalten, die sie als „feste steinkohlenähnliche Massen“ bezeichnen. Während die im schwach alkalischen Medium druckerhitzte Cellulose einen guten Koks liefert, war der Koks aus Ligninkohle immer schwarz und pulverig. Nach ihrer Auffassung ist es ihnen „zum ersten Male gelungen, aus einem für den Aufbau der Humuskohle in Betracht kommenden Ausgangsstoff, der Cellulose, eine Kohle zu erzeugen, welche in allen Stücken — Glanz, Extrakt, Urteer und Sekundärteerbildung, Verkokungsfähigkeit — der natürlichen Kohle entspricht“.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Fischer wurden die Versuche von Berl nachgearbeitet und durch weitere Versuche ergänzt. Unter Einhaltung der von Berl angegebenen Bedingungen wurden pflanzliche Materialien, wie z. B. Baumwoll-Linters, Cellulose-Linters, Traubenzucker, Lignin, Fichtenholz, Lignit, mit und ohne Zusatz von Alkali der Druck-

erhitzung unterworfen. Hierbei entstanden wie bei Berl, Schmidt und Koch dunkle kohlige Produkte. Diese Produkte gaben, so wie sie erhalten wurden, bei der Verkokungsprobe keinen Koks. Durch Zusammenpressen in der hydraulischen Presse erhielten wir aber in allen Fällen Preßlinge, die verkokungsfähig waren.

Es war von Interesse, diese Preßlinge an Hand üblicher Reaktionen mit natürlichen Kohlen zu vergleichen. Besonders in Frage kamen die drei Reaktionen, die man zur qualitativen Unterscheidung von Braunkohle und Steinkohle verwendet, nämlich die Strichprobe, die Donathsche Probe²⁾ sowie das Verhalten gegen wässrige Kalilauge. Bei diesen Proben verhielten sich nun die aus Cellulose, Holz und Lignin erhaltenen Produkte nicht wie Steinkohlen. Bei der Strichprobe gaben sie braunen Strich, beim Behandeln mit Kalilauge tiefdunkle Filtrate, bei der Behandlung mit Salpetersäure 1:10 starke Reaktion und tiefgelbe bis orange Färbung.

Aus den Preßlingen konnten ausnahmslos feste, glänzende, backende Kokse (vgl. Abb. 3) erhalten werden, ähnlich wie auch Berl sie beschreibt.

Im Gegensatz zu den Angaben von Berl, Schmidt und Koch konnten wir auch aus Lignin einen festen, gebackenen, wenn auch stark getriebenen Koks (vgl. Abb. 3, Nr. 2) erhalten. Ähnlich verhielt sich auch Fichtenholz, wobei zwischen gewöhnlichem und entharztem Holz kein wesentlicher Unterschied festzu-

¹⁾ Ed. Donath, Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen, Halle 1924. — Vgl. auch Stach, Kohlenpetrograph. Praktikum, Berlin 1928, S. 168.

stellen war. Ebenso wie bei Cellulose, Lignin und Holz haben wir auch bei anderen Produkten, wie Käse, Keks und Linoleum, die gleichen Resultate erzielt. Auch diese Produkte lieferten Verkohlungsprodukte, aus denen Preßlinge herzustellen waren, welche gebackenen Koks liefern. Aus solchen äußerlichen Ähnlichkeiten wollen wir aber keine theoretischen Schlüsse ziehen.

In theoretischer Hinsicht steht Berl auf dem älteren Standpunkt von Donath. Es hat sich seither herausgestellt, daß auch die Pflanzen der Steinkohlenzeit Lignin enthalten haben, und ferner ist die primäre Zersetzung abgestorbenen Pflanzenmaterials in der Natur durch zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre klar gestellt worden³⁾. Damit Pflanzen der Steinkohlenzeit im Sinne Berls in Steinkohlen übergehen, hätten sie offenbar ohne jeden Übergang unter die Bedingungen, die in Berls Autoklaven herrschten, d. h. also unter etwa 300 atü und 250°, geraten müssen, und das war sicherlich nicht der Fall. Unter allen Umständen müssen auch die Pflanzen der Steinkohle beim ersten Absterben einer biologischen Zersetzung anheimgefallen sein, deren Verlauf und Richtung von den Umständen abhing, deren Wirkung aber grundsätzlich als geklärt gelten kann.

Diese Dinge gehen übrigens schon aus Ausführungen hervor, welche Franz Fischer⁴⁾ 1924 bei Besprechung der Versuchsergebnisse von Schwalbe⁵⁾ sowie von Bray und Andrews⁶⁾ gemacht hat. Danach sind „Extrapolationen auf die Vorgänge in der Natur bei gewöhnlicher Temperatur auf Grund von Versuchen, die über 100° angestellt sind, vielfach und so auch hier gänzlich unberechtigt. Denn die bakterielle Tätigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur eine große Rolle spielt, ist bei Temperaturen von 100° u. dgl. ausgeschaltet. Pflanzliche Zersetzungsvorgänge verlaufen deshalb keineswegs bei hohen und niedrigen Temperaturen gleich, etwa lediglich mit einem großen Geschwindigkeitsunterschied, wie es leider Bergius angenommen hat, und wie es diejenigen tun, die auf seinen Beobachtungen weiterbauen“.

„Es gehören nicht viel biologische Kenntnisse dazu, um zu wissen, daß die Oberfläche der Erde von Bakterien wimmelt, und daß abgestorbene Holzsubstanz viel mehr Chancen hat, von diesen befallen zu werden, als sie sofort die Bedingungen zur Mumifizierung vorfindet oder sofort in ein wasserentziehendes Medium gerät. Auf dem Untergrund, der abfallender Holzsubstanz solche Bedingungen böte, wachsen keine Pflanzen und Bäume. Das wird nicht gut bestritten werden können.“

Es sei übrigens erwähnt, daß in der Arbeit von Berl, Schmidt und Koch auch die Berufung auf Taylor⁷⁾ auf Mißverständnissen beruhen muß. Nicht die alkalische Reaktion an sich, sondern das Wirken von Bakterien bei alkalischer Reaktion ist bei Taylors Versuchen das wesentliche. Auch hebt Taylor doch gerade hervor, daß durch seine Erklärung die Annahme hoher Drucke und Temperaturen bei der Steinkohlenbildung vollkommen überflüssig geworden ist.

Auch die Heranziehung der Verkokbarkeit zur Identifizierung der Verkohlungsprodukte kann sich nicht ganz auf den derzeitigen Stand der Lehre von der Verkokung stützen. Man weiß, daß die Verkokung an die Anwesenheit von Bitumenstoffen gebunden ist, die sich

³⁾ Vgl. G. Stadnikoff, Die Entstehung von Kohle und Erdöl, Stuttgart 1930; R. Lieske, Brennstoff-Chem. 11, 101 [1930]; W. Fuchs, ebenda 11, 105 [1930].

⁴⁾ Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 5, 132 [1924].

⁵⁾ Schwalbe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 319 [1924].

⁶⁾ Bray u. Andrews, Ind. Engin. Chem. 16, 137 [1924].

⁷⁾ Taylor, Fuel 6, 359 [1927]; 7, 230 [1928].

nicht in allen Steinkohlen finden, die den Steinkohlen mit Lösungsmitteln entzogen werden können, und bei denen besonders auch physikalische Eigenschaften hinsichtlich Schmelzpunkt, Siede- und Zersetzungspunkt u. a. maßgebend sind. Es gibt also Steinkohlen, die nicht verkoken; und andererseits können Braunkohlen, z. B. unter Druck, verkocht werden.

Ein weiteres Eingehen erübrigt sich aber vielleicht, da wir gezeigt haben, daß man nicht nur aus Cellulose, sondern auch aus Lignin, Linoleum, Keks und wohl auch aus vielen anderen organischen Substanzen kohlige Rückstände erhalten kann, die meist nicht den Charakter von Steinkohlen haben, und die nach dem Verpressen Kokse liefern dürften. Dies ist für das Verhalten organischer Stoffe beim Erhitzen von einem gewissen Interesse; mit der Entstehung der Kohle in der Natur hat es aber wohl kaum etwas zu tun.

Versuchsteil.

1. Druckerhitzung.

Die Versuche wurden in einem elektrisch beheizten Hochdruckautoklaven (Inhalt 435 cm³) ausgeführt (vgl. Abb. 1).

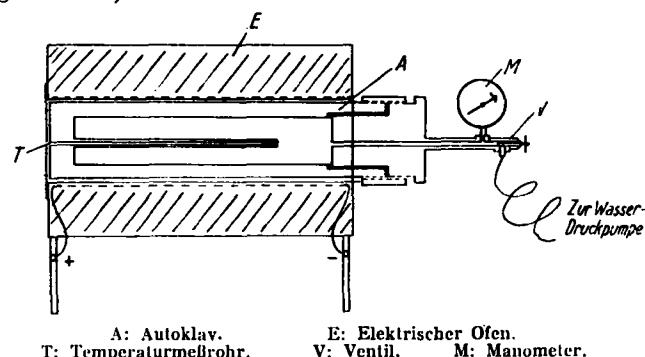
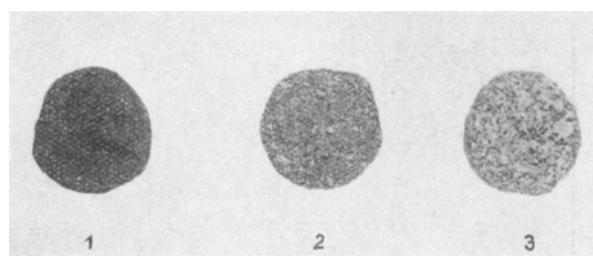
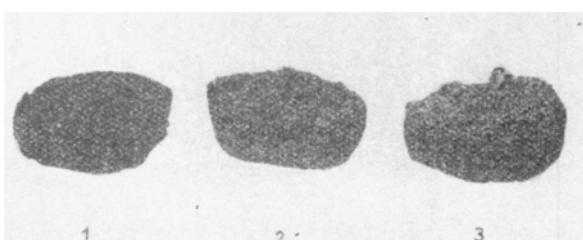


Abb. 1.

Jeweils 30 g des zu erhitzenden Materials wurden mit 350 cm³ Wasser unter Zusatz von 2% Alkali in den Autoklaven gegeben und dieser dann evakuiert. Die Wassermenge (350 cm³) war so bemessen, daß sie beim Erhitzen auf 250° durch ihre Ausdehnung den Autoklaven



(Ansicht von oben)

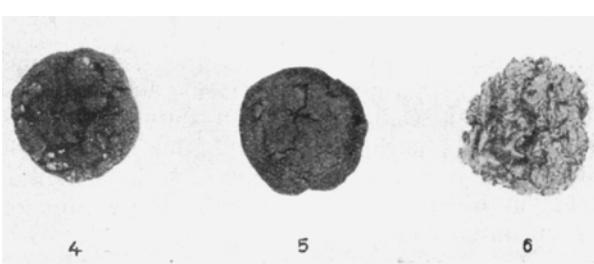


(Ansicht von der Seite)

- 1: Koks aus Baumwoll-Linters-Kohle.
2: Koks aus Willstätter-Lignin-Kohle.
3: Koks aus Fichtenholz-Kohle.

Material	Medium	Temp. °C	Zeit (Std.)	Druck (Atm.)	Unlösliches Produkt	Ausbeute %	Alkalilöslicher Anteil	Autor	Literaturstelle
Holz	Wasser	360		Druck	schwarze kohlige Masse			Cagniard de Latour; Violette Hoppe-Seyler Tausz	Strache-Lant, Kohlenchemie, Leipzig 1924, S. 20.
Cellulose (Filtrierpapier)	Wasser (alkal.)	200	4—6	Druck 5—20	huminähnliche Stoffe gallertartige Cellulose „Hydrocellulose“			Ber. Dtsch. chem. Ges. 4, 15 [1871]. DINGLERS polytechn. Journ. 273, 276 [1889]; 276, 41 [1890]. Magy. chem. folyoirat 6, 39; ref. Chem. Ztbl. 1901, II, 950.	Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, Jahrg. 1931. Nr. 10
Cellulose und Holz	Wasser (NaOH)	bis 290	5—9	Druck	Produkt ähnlicher Zusatz wie Steinkohle	—	—	Stein	Die Anwendung hoher Drucke bei chem. Vorgängen u. eine Nachbildung d. Entstehungsproz. d. Skthle., Halle 1913. Naturwiss. 16, 1 [1928].
Holz	Wasser	250		Druck	schwarze Produkte, analoge Elementarzusammensetzung wie Kohle			Bergius	
Cellulose und Torf	Wasser	310		Druck	schwarze Produkte, analoge Elementarzusammensetzung wie Kohle			Bergius	
Cellulose und Lignin	Wasser	340		Druck	schwarze Produkte, analoge Elementarzusammensetzung wie Kohle			Bergius	
Alkal. Zellstoff-Abbaugungen	Wasser	250—300	2	ca. 50	kohliges Produkt	—	—	Bergius und Hägglund	D. R. P. 311 933 [1919]; ref. Chem. Ztbl. 1919, IV, 21.
Cellulose	Wasser	250—260	2—36	45	aus dem Extrakt dunkelfarbig. Huminsäuren braunes Pulver	bis 12	teilweise	Franz Fischer und Schneider	Ges. Abh. Kohle 3, 287 [1928].
Cellulose (Filtrierpapier)	Wasser	200 u. 300	3		unverändert dunkelbraunes Pulver	22		Franz Fischer und Schrader	Ges. Abh. Kohle 5, 382 [1922].
Cellulose	Wasser (BaCO ₃)	200			äußerlich unverändert schwarze kohleart. Substanz brüchig, leicht zerreibliche Körper	76			Ztschr. angew. Chem. 36, 43 [1923].
Lignin	Wasser (BaCO ₃)	200			—	33			Brennstoff-Chem. 5, 177 [1924].
Cellulose	Alkali	200			dickflüssige braune Masse	0			
Lignin	Alkali	200			kohlige Substanz (mit NaCl)	8,7			
Holz	4,1 n KOH	300	3		—	—			
Braunkohle	Mineralöl	300	12	Druck	schwarze steinkohlenähnliche Substanz	—	wenig	Marcusson	
Braunkohle	Wasser	100—280	100	70—80	schwarze steinkohlenähnliche Substanz, teilweise zusammengedrückte Masse von der Farbe der Stein- kohle	—		Erdmann	
Cellulose (Holz-Zell- stoff)	„Kali-Endlauge“	150—180	12,24	3	braunschwarzer kohlinger Rückstand	55	bis 1	Schwalbe und Schepp	Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 319, 881 [1924].
Cellulose (Holz-Zell- stoff)	ZnCl ₂ -Lsg. ges.	125	48,72	0	tiefschwarze, harte, glän- zende Kohle	—	—		
Cellulose (Holz-Zell- stoff)	Glycerin + Na ₂ SO ₄	135	0	—	—	—	—		
Cellulose (Holz-Zell- stoff)	MgCl ₂ -Schmelze	100	20	0	kohliges Produkt	0			
Cellulose (Huminsäure aus Glucose)	MgCl ₂ -Lösung	180	8	Druck	kohlearbeitige Substanz	—			
Fichtenholz (nach vorheriger Hydrolyse mit Oxalsäure)	MgCl ₂ -Lösung	180	100	5	kohlige Masse	50	22 (in Na ₂ CO ₃)	Schwalbe und Schepp	Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2500 [1925].

Material	Medium	Temp. °C	Zeit (Std.)	Druck (Atm.)	Unlösliches Produkt	Ausbeute %	Alkali- löslicher Anteil	Autor	Literaturstelle
Cellulose	Wasser (1% NaCl)	250	8	Druck	braune mulmige Masse	Cu-Ni-Auto- klav ca. 27.— Fe Autokl. 4.7		Tropsch und Philippovich	Ges. Abh. Kohle 7, 84 [1925].
Cellulose	Toluol	300	3	Druck:	schwarze kohlige Masse				
Lignin	Wasser	250	3	Druck	braune Masse				
Holz	Wasser	250	3	Druck	braunschwarze Reaktions- Produkte				
Cellulose	Wasser	300	—	Druck	braune voluminöse Pulver	—	größtenteils	Burian	Brennstoff-Chem. 6, 52 [1925].
Cellulose (Baumwoll- Linters)	Wasser	—	—	Druck	sehr hoch	27—25 25—22 21—18	9,8 3,3 1,0	Berl und Schmidt	LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928].
Cellulose	Wasser	250	6	Druck	kohleartige Produkte	—	—	Terres und Steck	Gas- u. Wasserfach 73, Sonderheft S. 1 [1930].
Stärke	Wasser	—	—	Druck	kohleartige Produkte	—	—		
Lignin	Wasser	—	—	Druck	kohleartige Produkte (Koks gebacken)	—	—		
Eiweiß	Wasser	—	—	Druck	„Faserkohle“	—	—		
Hefe	Wasser	—	—	Druck	schwarze, pulverige Massen; beim Pressen feste stein- kohlentümliche Massen	—	—	Lange u. Erasmus	Braunkohle 29, 463 [1930].
Faulschlaum	Wasser	340	2	Druck	—	—	—	Berl, Schmidt u. Koch	Ztschr. angew. Chem. 43, 1018 [1930].
Verkies. Braunkohle .	Wasser	bis 350	—	Druck	—	—	—		
Cellulose	Wasser (n/20 NaOH)								
Lignin	Wasser (n/20 NaOH)								
Fichtenholz	Wasser (n/20 NaOH)								



(Ansicht von oben)

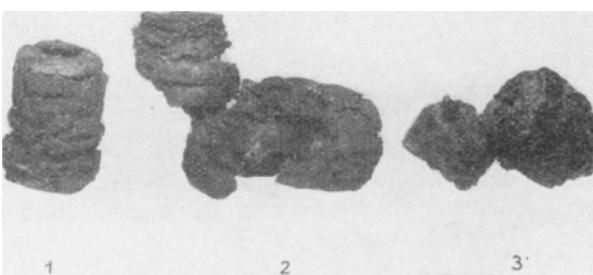


(Ansicht von der Seite)

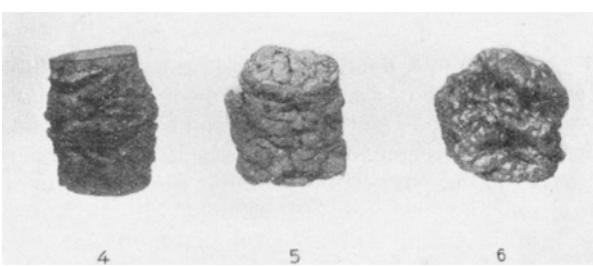
- 4: Koks aus Lignit-Kohle.
5: Koks aus Keks-Kohle.
6: Koks aus Linoleum-Kohle.

Abb. 2.

gerade ausfüllte. Um den gewünschten Druck von 300 at bei jedem Versuch genau reproduzieren zu können, wurde nach Erreichen der konstanten Temperatur von 250° (die Anheizdauer betrug bei jedem Versuch etwa 1 Stunde) mit einer Druckpumpe noch etwas Wasser aufgedrückt, bis der gewünschte Druck erreicht war. Die Versuchsdauer betrug in jedem Fall 6 h. Beim Öffnen des Autoklaven entwich zunächst eine geringe Menge Gas, das wohl aus der Zersetzung herrühren dürfte, aber nicht näher untersucht wurde. Der feste, kohlige Rückstand wurde von der übelriechenden Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt und dann getrocknet und gewogen. Er hatte nach dem Trocknen eine mehr oder minder schwarzbraune Farbe.



- 1: Koks aus gepreßter Baumwoll-Linters-Kohle.
2: Koks aus gepreßter Willstätter-Lignin-Kohle.
3: Koks aus gepreßter Fichtenholz-Kohle.



- 4: Koks aus gepreßter Lignit-Kohle.
5: Koks aus gepreßter Keks-Kohle.
6: Koks aus gepreßter Linoleum-Kohle.

Abb. 3.

2. Verkokung.

Zunächst wurden die pulverigen Verkohlungsprodukte aus der Druckerhitzung nach der Muck'schen Probe auf ihren Kokscharakter hin untersucht. Hierbei wurde, wie die nachfolgende Abbildung einiger Koksproben zeigt, z. B. aus Linoleum ein Koks erhalten, der von einem Koks aus manchen natürlichen Steinkohlen kaum zu unterscheiden ist.

Preßt man die pulvelförmigen Verkohlungsprodukte in der hydraulischen Presse mit 200 at, so erhält man wohl feste, schwarze, kohlenartige Massen. Allein der hieraus nach der Muck'schen Probe hergestellte Koks unterscheidet sich, obwohl er fest, silberglänzend und zum Teil auch geblätzt ist, beträchtlich von einem echten, backenden Steinkohlenkoks.

Einen Überblick über unsere Versuche gibt die folgende Tabelle:

wobei das ablaufende Filtrat eine tiefe Orangefärbung zeigt. Ferner wird 1 g des Verkohlungsproduktes mit 20 cm³ n-Kalilauge 15 min im Wasserbad behandelt und dann abfiltriert. Alle Produkte liefern hierbei ein dickbraunes Filtrat.

	Kohle	HNO ₃	KOH
Steinkohle	farblos	farblos	
Braunkohle	rotbraun	dickbraun	
Baumwoll-Linters	orange	dickbraun	
Cellulose-Linters	orange	dickbraun	
Glucose	orange	dickbraun	
Lignin	orange	dickbraun	
Fichtenholz	orange	dickbraun	
Lignite	orange	dickbraun	
Keks	orange	dickbraun	
Linoleum	orange	dickbraun	

Es sei noch bemerkt, daß es uns ebenso wie Berlin, Schmidt und Koch nicht gelang, die Erdmann-

Material	Verkohlungsprodukt	Ausbeute %	Kokscharakter	Gepreßtes Verkohlungsprodukt	Kokscharakter des gepreßten Produktes
1. Baumwoll-Linters .	tiefbraunes Pulver	20	tiefschwarz, etwas zusammenhaftend, silberglänz. Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt (rissig)
2. Cellulose-Linters .	tiefbraunes Pulver	23	tiefschwarz, etwas zusammenhaftend, silberglänz. Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt (rissig)
3. Glucose	schwarzes Pulver	23	grauschwarz, zusammenhaftend, silbergraue Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt
4. Willstätter-Lignin .	schwarzbraunes Pulver	77	grauschwarz, zusammenhaftend	schwarz	gebacken, stark geblätzt und auseinander getrieben, schwach glänzend
5. Fichtenholz	schwarzbraunes Pulver	38	silberglänzend, fest, etwas gebacken	schwarz	gesintert, fest, getrieben
6. Fichtenholz (extrahiert)	schwarzbraunes Pulver	36	silberglänzend, fest, etwas gebacken	schwarz	gesintert, fest, getrieben
7. Lignite (82,7% Lignin)	schwarzbraunes Pulver	70	schwarz, wenig fest, silberglänzend, stark backend und blähend	schwarz	gebacken, geblätzt, fester als 1
8. Käse	schwarz, zähflüssig	8	sehr stark geblätzt, silberglänzend, leicht zerfallend	—	—
9. Keks	schwarzes Pulver	38	schwarz, sandig	schwarz	metallisch glänzend, schwach geblätzt, gebacken
10. Linoleum	braunschwarz	45	metallisch glänzend, backend, blähend	schwarz	metallisch glänzend, gebacken, geblätzt

3. Verhalten gegen Salpetersäure und Kalilauge.

Je 1 g des amorphen Pulvers aus der Druckerhitzung wird mit 10 cm³ Salpetersäure (1 : 10) 15 min im Wasserbad bei 70° behandelt. Dann wird abfiltriert,

schen^{a)}) Versuche zu reproduzieren. Auch wir konnten aus Braunkohlen keine steinkohlenähnliche Produkte erhalten, die einen backenden Koks lieferten.

[A. 179.]

^{a)} Brennstoff-Chem. 5, 177 [1922].

Studien über die katalytische Fetthärtung.

1. Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Absättigung. 2. Selektive Tranhydrierung^{1).}

Von Prof. Dr. L. UBBELOHDE, Karlsruhe, und Dr. H. SCHÖNFEILD, Berlin.

(Eingeg. 19. Januar 1931.)

1. Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Absättigung ungesättigter fetter Öle mit Wasserstoff. Zahlreiche Hydrierungsversuche, die Ubbelohde und Svanöe²⁾ bei der Untersuchung der verschiedenen Härtungsverfahren durchgeführt haben, zeigen stets dasselbe Bild in bezug auf die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit: In den ersten Minuten verläuft die Härtung sehr rasch, mit fort-

¹⁾ Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von J. Nielsen (Dissertation, Karlsruhe) ausgeführt.

²⁾ Diese Ztschr. 1919, Nr. 66, 68, Aufsatzeiteil, S. 257 ff.

schreitendem Absättigungsgrade der Öle sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, und die anfänglich sehr steil nach unten orientierte Kurve nähert sich einer waagerechten Linie.

Ubbelohde und Svanöe haben sich bereits mit der Frage beschäftigt, worauf diese Erlahmung der katalytischen Tätigkeit zurückzuführen sei. Sie suchten die Ursache in einer Änderung der Eigenschaften des Katalysators nach Tätigkeit und Zeit. Ein Katalysator, der einige Stunden mit Öl in einer CO₂-Atmosphäre erhitzt worden war, war bereits hierdurch deutlich abgenutzt. Beim darauffolgenden Einleiten von Wasserstoff