

Unter dem Einfluß der Spannung wandert das Wasser, je nach dem zu behandelnden Material, zur Anode oder Kathode. Ist Wolframsäure mit nur tausendstel Prozenten Alkali in der Trommel, zieht sich das Wasser etwa im Verlaufe einer halben Stunde zur Kathode, während der Anodenraum leer wird. Bei weniger reiner Wolframsäure wandert das Wasser schneller. Ist der Raum über der einen Elektrode voll, so wird die Lösung mit einer Pipette aus Jenaer Glas in eine Platinsschale abgezogen und darin eingedampft. Der Raum über der anderen Elektrode wird wieder gefüllt und das Auswaschen wiederholt, bis das letzte Waschwasser beim Eindampfen keinen Salzrückstand mehr hinterläßt.

Das Wasser, das zu den Auswaschungen verwendet wird, muß naturgemäß möglichst rein sein. Es wurde zu den bisher angestellten Versuchen aus einem käuflichen destillierten Wasser durch nochmalige Destillation über Bariumhydroxyd und Kaliumpermanganat in einem Gerät aus gut ausgedampftem Jenaer Glase hergestellt.

Das Dialysiergerät wurde vor Inbetriebnahme einige Tage unter Strom ausgewaschen, bis das abgezogene Waschwasser rückstandslos eindampfte.

Ein kleiner Blindwert, der höchstens ein Zehntel der sonst gefundenen Werte betrug, wurde bei quantitativen Bestimmungen abgezogen.

Weitere Verarbeitung der Waschwässer.

In den abgezogenen Waschwässern werden die Alkalien bestimmt. Wie schon erwähnt, werden die Lösungen in einer Platinsschale eingedampft. Die Bestimmungsmethode des Alkalis in den Rückständen richtet sich nach dem jeweils erstrebten Ziele der Untersuchung. Wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, wählt man Mikromethoden, wie etwa die Kobaltinitratmethode für Kali oder die Uranyltripelacetatmethode für Natrium. Es sind verschiedene Wege vorgeschlagen, kleinste Mengen Kali über Kaliumkobaltinitrat zu bestimmen, die sich meist darauf gründen, entweder das ganze Komplexsalz zu wägen, was bei sehr kleinen Mengen immer mißlich ist, oder Kobalt, Nitrit oder Stickstoff titrimetrisch, colorimetrisch oder volumetrisch zu erfassen. Auf die verschiedenen Vorschläge⁴⁾, die sich aus der neuesten Literatur noch vermehren lassen, soll nicht eingegangen werden. Die hier benutzte Methode bestand in der Überführung des Kaliumkobaltinitratis in die neutrale Lösung der Chloride, Versetzen mit konzentrierter Ammonrhodanidlösung und Ausschütteln mit Amylalkohol-Äther-Mischung. Die Blaufärbung der Amylalkohol-Ätherschicht wird mit der von Standardproben verglichen.

⁴⁾ Siehe die Zusammenstellungen von Brzeziner, Ztschr. analyt. Chem. 78, 79–84 [1929], und von Haurovitz, Mikrochemie 8, N.F., Bd. 2, 185–190 [1930].

Zur Frage der Entstehung von Steinkohlen.

Von Prof. Dr. E. Berl, Dipl.-Ing. A. Schmidt und
Dipl.-Ing. H. Koch.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der
Technischen Hochschule Darmstadt.

Fuchs und Horn¹⁾ haben unter Bezugnahme auf unsere vorläufige Veröffentlichung²⁾ Versuche veröffentlicht, welche darin sollen, daß die Schlüssefolgerungen aus unseren Versuchsergebnissen, nach denen die Cellulose an der Kohlenbildung beteiligt ist, zu Unrecht bestehen. Um ihre Auffassung zu stützen, haben Fuchs und Horn die Angaben unserer Mitteilung, die der eine von uns (B.) gelegentlich eines Vortrages

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 180 [1931].

²⁾ Ebenda 43, 1018 [1930].

Natrium wurde, gleichfalls in Anlehnung an bekannte Verfahren, als Natriumuranylzinkacetat gefällt, der Niederschlag durch Abschleudern in eine Capillare gesammelt und die Höhe der abgesetzten Schicht mit einem Meßmikroskop gemessen.

Kalium sowie Natrium kann man mit diesem Verfahren in Mengen von $5 \cdot 10^{-6}$ g mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Prüfung der Methode.

Ob die elektrodialytische Auswaschung die Alkalien vollständig erfaßt, wurde an Säuren von bekanntem kleinen Kaligehalt nachgeprüft. Zu dem Zwecke wurde aus einer Kaliwolframat-Lösung durch Salzsäure in der Kälte eine Wolframsäure gefällt, die offenbar Kalium in etwas größerer Menge enthielt. Eine Probe davon wurde im Chlor-Schwefelchlorürstrom verflüchtigt, im Rückstande Kalium nach dem oben geschilderten colorimetrischen Verfahren bestimmt. Sie enthielt 0,0165% K₂O als Mittel aus vier gut übereinstimmenden Versuchen. Aus einer anderen Probe wurde das Kali elektrodialytisch ausgewaschen (dazu mußte die Säure geglüht werden) und in der so erhaltenen Lösung, wie oben beschrieben, bestimmt. Es wurde gefunden: 0,0175 bzw. 0,0160% K₂O.

Eine andere Säure wurde hergestellt durch Zersetzen eines viermal unkristallisierten, also besonders reinen Ammoniumparawolframat. In dieser wurde durch elektrodialytisches Auswaschen 0,0002% K₂O gefunden.

Beide Säuren wurden gemischt, in konzentriertem Ammoniak gelöst, eingedampft, verglüht und in dem Glühprodukt das Kali auf elektrodialytischem Wege bestimmt. Es wurde nur unbeträchtlich mehr als errechnet gefunden, wie die Tabelle zeigt:

Kalihaltige Säure	Kalfreie Säure	Substanz	
		K ₂ O-Gehalt berechnet	K ₂ O-Gehalt gefunden
%	%	%	%
100	0	0,0165	0,0168
10	90	0,0018	0,0020
12,5	87,5	0,0023	0,0025
0	100	—	0,0002

Ferner wurden Wolframsäuren verschiedener Herkunft auf Alkalien geprüft. Einzelne Werte seien hier wiedergegeben:

Säure A . . .	0,0055% K ₂ O 0,0063% K ₂ O	0,0053% Na ₂ O 0,0064% Na ₂ O
Säure B . . .	0,0013% K ₂ O 0,0017% K ₂ O	0,0020% Na ₂ O 0,0028% Na ₂ O
Säure C . . .	0,0010% K ₂ O	0,0026% Na ₂ O 0,0026% Na ₂ O 0,0024% Na ₂ O
Säure D . . .	0,0034% K ₂ O 0,0030% K ₂ O 0,0033% K ₂ O	0,0010% Na ₂ O 0,0015% Na ₂ O [A. 21.]

im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim vor Veröffentlichung der eigenen Arbeit vorgetragen hat, „nachgearbeitet und ergänzt“. Wir haben allen Anlaß, die Versuche von Fuchs und Horn mit Skepsis zu betrachten, ebenso auch die Schlüssefolgerungen, welche genannte Autoren ziehen.

In unserer ersten Mitteilung³⁾ haben wir über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung ausführlich berichtet. Wir haben selbstverständlich ähnliche Untersuchungen mit Lignin verschiedener Herkunft gemacht, über die wir demnächst im Rahmen einer anderen Experimentalarbeit ausführlich berichten werden. Bei der Cellulose sowohl wie beim Lignin haben wir erst bei 250° den Beginn einer intensiveren Inkohlung feststellen können. Fuchs und Horn arbeiten bei 250° und 300 at, wobei vollkommen unklar ist, welchen

³⁾ LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928].

Einfluß der Wasserdruck auf den Verlauf der Inkohlungsreaktion haben soll. Der Temperatur von 250° entspricht ein Wasserdampfdruck von ungefähr 40 at, während den von uns angewandten Temperaturen (etwa 350°) Drucke von ungefähr 160 at entsprechen. Jedoch ist der sich ergebende Wasserdampfdruck nur eine Begleiterscheinung und für die Reaktion ohne jede Bedeutung. Wir bezweifeln, daß bei Temperaturen von 250° und 6 h Inkohlungszeit Fuchs und Horn Produkte bekommen haben, welche den von uns beschriebenen einigermaßen ähnlich sind. Selbstverständlich nehmen wir nicht an, daß in der Natur die Kohlebildung unter solchen Extrembedingungen während einiger Stunden erfolge. Die sich vollziehende Inkohlung benötigt in der Natur sehr große Zeiträume. Es steht aber nach Auffassung vieler Forscher außer Zweifel, daß die Temperatursteigerung bei dem exotherm verlaufenden Inkohlungsvorgang eine wesentliche Rolle spielt.

Fuchs und Horn beanstanden, daß die von ihnen erhaltenen Produkte die von Donath angegebenen qualitativen Unterscheidungsmerkmale von Steinkohle und Braunkohle im Sinne der Anwesenheit von braunkohlenähnlichen Produkten geben. Wir werden in unserer ausführlichen Mitteilung berichten, daß die von uns bei bestimmten Versuchsbedingungen hergestellten Cellulosekohlen sich wie Steinkohlen gegen Salpetersäure und Alkalilauge indifferent verhalten.

Eine vollkommen unrichtige Darstellung hat die ganze Angelegenheit durch Fuchs und Horn bekommen im Hinblick auf die von uns beobachtete und als wichtig beschriebene Backfähigkeit der im alkalischen Medium hergestellten Cellulosekohlen im Gegensatz zu den Ligninkohlen. Fuchs und Horn pressen die inkohlen Produkte und unterwerfen die Preßlinge dann der Verkokung. Auf Grund dieser entgasten Preßlinge wird man niemals, wie das ja längst bekannt ist, die Backfähigkeit einer Kohle beurteilen. Jeder Fachmann weiß, daß man hierfür pulverisierte Kohle verwendet und daß man beobachtet, ob das der Verkokung unterworfen Pulver einen festen, silberglänzenden, klingenden, harten, strahligen oder blasigen Koks gibt oder nicht. Würde man die Backfähigkeit eines Brennstoffes nach Fuchs und Horn beurteilen wollen, dann würde man auch Magerkohlen und Anthracite als backfähige Kohlen anzusprechen haben. Es genügte, diese Kohlesorten zu pressen, sie im gepreßten Zustand zu verkoken, um zusammenhaftende Gebilde zu erhalten. Nach Fuchs und Horn würden Magerkohlen und Anthracite sich als backfähige Kohlen erweisen.

Wir haben in allen unseren Versuchen die nach erfolgter Inkohlung entweder vorgepreßten oder nicht vorgepreßten Materialien feinst pulverisiert, das Pulver entsprechend den Vorschriften der Bochumer Methode im Platintiegel verkocht und dann die Backfähigkeit festgestellt. Die von uns mit schwachem Alkalizusatz hergestellten Cellulosekohlen sind ohne jede Pressung backfähig. Wir befinden uns demnach auch in dieser einfachen Angelegenheit im Gegensatz zu Fuchs und Horn. Gepreßt haben wir unsere Kohlen nur deshalb, um die pulvigen, voluminösen Reaktionsprodukte in eine dichte, stückige, kompakte Form zu bringen. Daß der von den Autoren erhaltenen, „obwohl feste und silberglänzende, zum Teil auch geblähte Koks“ sich beträchtlich von einem anderen Steinkohlenkoks unterscheidet, ist ohne jede weitere Begründung vorgebracht. Wir haben die von uns erhaltenen klingenden Strahlenkokse Fachleuten gezeigt und sie mit Koks aus einer typischen Kokskohle — Lohbergkohle — vergleichen lassen. Einen Unterschied konnten selbst die erfahrenen Praktiker nicht feststellen.

Wir haben unsere Auffassung, daß die Cellulose an der Steinkohlenbildung beteiligt ist, nicht etwa allein auf die von

Fuchs und Horn ausschließlich behandelte Frage der Backfähigkeit abgestellt. Wir haben in unserer vorläufigen Mitteilung kurz, in dem Vortrage des einen von uns in Mülheim ausführlich darauf aufmerksam gemacht, daß auch außer der Backfähigkeit andere wichtige Eigenschaften, wie Extraktionsausbeute, Zusammensetzung und Menge des Urteers, Zusammensetzung des Sekundärteers, bei Cellulosekohlen den betreffenden Werten von normalen Gasflamm- oder Kokskohlen entsprechen, daß man dagegen aus den Ligninkohlen, besonders der Menge nach, nur unzureichende Extrakt- und Urteerausbeuten erzielen kann. Auf diese nach unserer Meinung ebenso wichtigen Punkte, wie die Backfähigkeit der im alkalischen Medium gebildeten Cellulosekohlen, sind Fuchs und Horn nicht eingetreten.

In Übereinstimmung mit der Mehrzahl der mit der Frage der Kohleentstehung sich beschäftigenden Geologen sind wir nicht der Meinung von Franz Fischer, welche Fuchs und Horn in ihrer Veröffentlichung zitieren. Es handelt sich dort um Anschauungen, welche weder von den Geologen noch von den Bakteriologen im wesentlichen angenommen sind. Es ist auch falsch von Fuchs und Horn, anzunehmen, daß es sich bei der Heranziehung der Taylor'schen Anschauung bei uns um einen Irrtum handelt. Ebenso wie die Mülheimer Schule für sich die Taylor'sche Auffassung in Anspruch nimmt, daß durch die permutoide Reaktion des Deckgebirges gewisse Bakterien im dadurch bedingten alkalischen Bereiches besonders begünstigt werden, ebenso dürfen wir die Auffassung zum Ausdruck bringen, daß die gleiche alkalische Reaktion die durch unsere Versuche festgestellte Beeinflussung der Backfähigkeit der entstandenen Cellulosekohle bedingt.

Wir werden in einiger Zeit an anderer Stelle unsere Arbeiten ausführlich veröffentlichen. Es wird daraus hervorgehen, daß unsere Auffassung durch Versuche weitgehend gestützt wird.

Die vorläufige Diskussion über den Gegenstand möchten wir aber nicht schließen, ohne die schönen Worte Adolf von Baeyer's⁴⁾ zitiert zu haben: „Meine Versuche habe ich nie angestellt, um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern zu sehen, wie die Körper sich verhielten. Aus dieser Veranlagung stammt auch meine Gleichgültigkeit gegen Theorien.“

Entgegnung.

Von W. Fuchs und O. Horn.

Zu den vorstehenden Ausführungen sei folgendes bemerk't:

1. Die Arbeit von Fuchs und Horn⁵⁾ bezog sich besonders auf die vorhergehende Arbeit von Berl, Schmidt und Koch⁶⁾. Den angekündigten weiteren Veröffentlichungen von Berl sehen wir mit Interesse entgegen.

2. Die wesentlichen Punkte unserer Arbeit sind der Nachweis, daß aus sehr verschiedenartigen organischen Substanzen und nicht nur aus Cellulose und Lignin gleichartige Verkohlungsprodukte entstehen können, und ferner der Hinweis, daß in der Natur die Kohlebildung nach unseren heutigen Kenntnissen von einem biologischen Zersetzungssprozeß eingeleitet wird.

3. Die von Berl, Schmidt und Koch ausführlich behandelten Einzelheiten der Backfähigkeit usw. scheinen uns im Zusammenhang mit Punkt 2 eine Diskussion derzeit nicht zu erfordern. Durch genaue Angabe unserer Arbeitsbedingungen sollten weitere Veröffentlichungen erleichtert und eine sofortige Reproduktion unserer Versuche ermöglicht werden. Wenn letzteres geschieht, werden viele Zweifel verschwinden.

⁴⁾ Vgl. R. Willstätter in Bugge: „Buch der großen Chemiker“, Bd. II, S. 335.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 180 [1931]. ⁶⁾ Ebenda 43, 1018 [1930].

haftenden Nichtfaserbestandteilen. Bei der Vorbereitung der Rohfaser für die Verspinnung zu Garn entwickelt sich in den verschiedenen Kämm- und Streckverfahren ein feiner Staub, der in der Regel abgesaugt und in Cyklonseparatoren niedergeschlagen wird. Dieser Staub enthält in der Hauptsache die holzigen Teile und Epidermisschichten mit wechselnden Mengen von kurzen Fasern. Der Wachsgehalt dieses Staubes beträgt etwa 10%, während die versponnene Faser selbst 1—2% Wachs enthält. Für die technische Gewinnung von Flachswachs kann unter den heutigen Verhältnissen nur der in den Spinnereien

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institution of Chemical Engineers.

9. Jahresversammlung, London, 5. und 6. März 1931.

Vorsitzender: J. Arthur Reavell.

W. H. Gibson: „Flachswachs und seine Gewinnung.“

Flachs enthält neben den Fasern und den Leinsamen noch einen anderen wertvollen Bestandteil, das Flachswachs. Die Flachsfasern gelangt in die Spinnfabriken mit etwa 30% an-