

Einfluß der Wasserdampfdruck 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 inkohlten 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 unterworfenen 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 genügt, 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 pulverigen, voluminösen Reaktionsprodukte in eine dichte, stückige, kompakte Form zu bringen. Daß der von den Autoren erhaltene, „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 Extraktausbeute, 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 Taylorschen Anschauung bei uns um einen Irrtum handelt. Ebenso wie die Mülheimer Schule für sich die Taylorsche Auffassung in Anspruch nimmt, daß durch die permutoide Reaktion des Deckgebirges gewisse Bakterien im dadurch bedingten alkalischen Bereiche 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 Baeyers<sup>4)</sup> 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 bemerkt:

1. Die Arbeit von Fuchs und Horn<sup>5)</sup> bezog sich besonders auf die vorhergehende Arbeit von Berl, Schmidt und Koch<sup>6)</sup>. 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 Kohlenbildung nach unseren heutigen Kenntnissen von einem biologischen Zersetzungsprozeß 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 erübrigt und eine sofortige Reproduktion unserer Versuche ermöglicht werden. Wenn letzteres geschieht, werden viele Zweifel verschwinden.

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

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

## 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 Flachsfaser gelangt in die Spinnfabriken mit etwa 30% an-

haftenden Nichtfaserbestandteilen. Bei der Vorbereitung der Rohfaser für die Verspinnung zu Garn entwickelt sich in den verschiedenen Kamm- und Streckverfahren ein feiner Staub, der in der Regel abgesaugt und in Zyklonseparatoren niedergeschlagen wird. Dieser Staub enthält in der Hauptsache die Holzigen Teile und Epidermisschichten mit wechselnden Mengen von kurzen Fasern. Der Wachsegehalt 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

gebildete Flachsstaub, in Betracht kommen. Ein Vergleich des aus Flachs gewonnenen Waxes mit anderen natürlichen Wachsarten wie Bienenwachs, Candelilla-, Carnaubawachs und Japan-Wachs zeigt, daß Flachswachs dem Bienenwachs am ähnlichsten ist. Es unterscheidet sich von diesem durch eine etwas niedrigere Verseifungszahl, eine höhere Jodzahl und einen merklich höheren Schmelzpunkt (67,3 bis 69,5° gegen 62 bis 65° bei Bienenwachs). Die Farbe des Flachswaxes schwankt je nach dem Chlorophyllgehalt und wird auch durch das Rotteverfahren und den Reifegrad des Flachsstrohs beeinflusst. Infolge des höheren Schmelzpunktes und der größeren Härte ist Flachswachs dem Bienenwachs überlegen für die Herstellung der Schuhwiche. Man kann annehmen, daß Flachswachs mit 70 Schilling je Zentner in den Handel gebracht werden kann, wenn man für Bienenwachs 167 Schilling und für Carnaubawachs je nach dem Schmelzpunkt 52—75 Schilling je Zentner zugrunde legt. Für die Extraktion des Waxes aus dem Staub konnte man entweder ausgehen von dem Staub, wie er an den Spinnmaschinen mit dem Gehalt an kurzen Fasern anfällt, oder man könnte erst durch Siebverfahren den wachsreichen Staub von den wachssarmen kurzen Fasern trennen. Das nichtgesiebte Material enthält durchschnittlich 5% Flachswachs, der von den kurzen Fasern abgesiebte Feinstaub etwa 10%. Wirtschaftlich dürfte sich eine Trennung von kurzen Fasern und Staub nicht lohnen. Das Gemenge von Staub und kurzen Fasern läßt sich nach entsprechender Vorbehandlung gut für die Extraktion verwenden. Der Spinnstaub kann ohne Zusatz von Bindemitteln in einer hydraulischen Presse zu einem festen Block gepreßt werden, der sich leichter extrahieren läßt als ein Block, der aus dem von den kurzen Fasern befreiten feinen Staub gepreßt ist. Für die Wirtschaftlichkeit der Flachswachsgewinnung spielt auch die Verwertung des Rückstands nach der Extraktion eine Rolle. Der feine Staub enthält etwa 1,4% Stickstoff und hat einigen Düngewert. Der Rückstand aus dem nicht von den feinen Fasern befreiten Spinnstaub ist noch hinreichend faserig und kann nach Zusatz eines Bindemittels nach der Extraktion wieder zu Blöcken oder Tafeln gepreßt und als Wärme- und Schallschuttmittel verwendet werden. In Nordirland besteht eine beträchtliche Industrie für die Erzeugung von Dachfilz. Als Grundmaterial dient kurzfasriger Flachsabfall, der mit Teer und anderen Bestandteilen getränkt wird. Man könnte hier den von Wachs befreiten Spinnstaub verwenden. Vortr. legt dar, daß die selbst von einer großen Spinnfabrik erzeugten Mengen Spinnstaub nicht ausreichen, um die Aufbereitung auf Wachs wirtschaftlich zu gestalten, und würde daher den Zusammenschluß mehrerer Spinnereien und die Errichtung einer Zentralextraktionsanlage empfehlen. Für Schuhwiche werden in der Regel Wachsmischungen verwendet von einem Teil Carnaubawachs vom Schmp. 85°, 2 Teilen Bienenwachs vom Schmp. 63° und einem Teil Paraffinwachs vom Schmp. 50°. Die Mischung zeigt dann einen Schmp. von 75,5°. Neben dieser Wachsmischung enthalten die Schuhwiche ein Lösungsmittel, in der Regel Terpentin, weiter Ruß und Farbstoff. Eine gangbare Zusammensetzung der Schuhwiche ist 72% Lösungsmittel, 3% Ruß, 1% Farbstoff, 6% Carnaubawachs, 12% Bienenwachs und 6% Paraffinwachs. Ersetzt man Paraffinwachs durch Flachswachs, so muß man, um eine Wiche von annähernd gleichem Schmelzpunkt zu erhalten, die Zusammensetzung etwas ändern, und zwar nimmt man 71% Lösungsmittel, 3% Ruß, 1% Farbstoff, 5% Carnaubawachs vom Schmp. 85°, 10% Flachswachs vom Schmelzpunkt 69° und 10% Paraffinwachs vom Schmp. 50°. Vergleiche zeigten, daß sich eine derartige Schuhwiche gut für die Lederbehandlung eignet, ebenso eine ohne Carnaubawachs mit nur Flachswachs und Paraffinwachs hergestellte Wiche von der Zusammensetzung 20 Teile Flachswachs, 10 Teile Paraffinwachs, 70 Teile Terpentin, 3 Teile Ruß und 1 Teil Farbstoff. —

R. G. Israel: „Die Gewinnung von Gummi aus fossilem Kauriholz.“

Der sogenannte Kaurigummi, ein fossilisiertes Harz des Kauribaums (*agathis australis*) bildet einen beträchtlichen Teil der Naturschätze Neuseelands. Früher wurde der Kaurigummi in sehr großen Mengen in der Linoleum- und Firnisindustrie verwendet. Die Produktion ging jedoch in den letzten Jahren

ständig zurück infolge der hohen Preise des Rohmaterials und der Schwierigkeit der Gewinnung des Gummis. A. C. Mc. Arthur & Co., Ltd., in Auckland, haben zuerst Versuche zur Gewinnung des Kauriholzes und des in ihm enthaltenen Gummis in technischem Maße begonnen (deutsche Patente Nr. 448 352 und 449 133, sowie die entsprechenden Patente in Neuseeland). Der gewöhnliche Kaurigummi löst sich leicht in einer Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Benzol. Durch dieses Lösungsmittel werden aber auch unerwünschte Bestandteile des Kauriholzes mitgelöst, nämlich Farbstoff und Gerbsäure, die den Gummi verfärben. Da nun der Wert des Gummis in der Hauptsache von der Farbe beeinflusst wird, mußte man nach Verfahren suchen, die Extraktion der ungewünschten Nebenprodukte zu vermeiden. Erfolgreich erwies sich die fraktionierte Extraktion, bei der die Kauriholzspäne zuerst mit reinem Benzol behandelt werden, wobei ein schwach gelber Gummi gewonnen wird. Es folgt dann Extraktion mit Alkohol, wobei man einen braunen Gummi erhält. Man denaturiert mit Benzol. Hierdurch wird der Gummi in zwei Bestandteile zerlegt, von denen die braune Fraktion nur in Alkohol, aber nicht in reinem Benzol löslich ist, während die gelbe Fraktion vollständig in reinem Benzol und einer Benzol-Alkohol-Mischung löslich ist. Vieles spricht dafür, daß die schwach gefärbte Benzolfraction ein Harz ist, während die Alkoholfraction aus Harzsäuren besteht. Bemerkenswert ist die sehr niedrige Säurezahl der schwach gefärbten Fraktion, die praktisch als neutraler Gummi angesehen werden kann. Dieser Bestandteil ist auch sehr weich, zeigt einen Schmelzpunkt von etwa 60°, während die braune Fraktion eine höhere Säurezahl aufweist, spröder ist und den Schmelzpunkt von 90—100° zeigt. Für die Gewinnung des Kaurigummis werden die Baumteile, die im Durchschnitt 20% Gummi liefern, in kleine Stücke geschnitten. Diese Holzspäne werden zunächst mit Benzol und dann mit denaturiertem Alkohol behandelt. Das Lösungsmittel mit dem extrahierten Gummi geht durch Filter und dann in Verdampfer. Während der Verdampfung des Benzols fließt Alkohol über die Abfälle und wird dann in ähnlicher Weise verdampft wie das Benzol. Der bei 100° nach Abdestillation des Lösungsmittels noch flüssige Gummi wird durch Preßluft in ein offenes Gefäß gepumpt, von dort in Trommeln gefüllt und erstarrt. Der so gewonnene Gummi ist von gleichmäßiger Beschaffenheit und ohne Verunreinigungen. Um die letzten Spuren Lösungsmittel von den Holzspänen zu entfernen, werden diese zwei Stunden gedämpft. Wichtig ist, die Verluste an Lösungsmitteln auf das Mindestmaß zu beschränken, sie sollen nicht mehr als 1/2% bei jeder Extraktion betragen. Der braune alkohollösliche Gummi dient als Ersatz für Schellack. Wertvoller ist die helle Fraktion, für die die Handelsmarke „Kaurigummi Acmac hell“ eingeführt ist. Dieser Gummi stellt ein vortreffliches Rohmaterial bei der Herstellung von Nitrocelluloselacken dar. Der schwachgelbe Gummi ist löslich in den gleichen Lösungsmitteln wie Nitrocellulose, so in den verschiedenen Acetaten, Benzol, Toluol, Acetonen und Alkoholen oder Mischungen dieser. Die Viskosität der Gummilösungen ist sehr gering, und dadurch kann man in den Lacken größere Mengen verwenden, ohne deren Viskosität ungünstig zu beeinflussen. Für Ölfirnisse sind diese Gummi nicht in gleicher Weise verwendbar, denn sie geben nur einen langsam trocknenden Firnis, doch können diese Schwierigkeiten sicher überwunden werden durch Härtung und Polymerisation des Endproduktes durch Wärmebehandlung. Der durch Extraktion gewonnene Gummi aus fossilisiertem Kauriholz unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Kaurigummi, trotzdem beide von demselben Baum stammen. Der gewöhnliche, von den Bäumen ausgeschwitzte Kaurigummi ist an der Luft oxydiert, die Harzmoleküle sind offenbar polymerisiert. Der Hauptvorteil des extrahierten schwach gefärbten Gummis liegt in seiner Verwertung für Nitrocelluloselacke. Nach neueren Untersuchungen von Hans Wolff und B. Rosen kann dieser extrahierte Gummi mit gewöhnlichem Kaurigummi, synthetischem Estergummi, Manilla und Schellack in Wettbewerb treten. Die für die Härte des Films, seine Zugfestigkeit, Druckbeständigkeit und Beständigkeit gegen mechanische Abnutzung erhaltenen Werte zeigen, daß der so gewonnene Gummi eine wertvolle Vermehrung der in der Lackindustrie verwendeten Rohstoffe darstellt. —