

## Untersuchung eines Harzvorkommens in einer jungtertiären Kohle aus Süd-Ost-Borneo.

## I. Mitteilung über Borneokohle.

Von Dr. H. H. MÜLLER-NEUGLÜCK,

Laboratorium des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen zu Essen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933<sup>1)</sup>. (Eingeg. 19. August 1933.)

In den sogenannten Dusunländern, einem Landstrich von Süd-Ost-Borneo, wird eine harzreiche Kohle gefördert, die in ihrer geologischen Formation zum Tertiär, wahrscheinlich zum Miozän oder einer noch älteren Periode gehört. Der kohlenführende Horizont ist reich an Flözen bis zu 1 m Mächtigkeit. Die Kohle kann im Stollenbau gewonnen werden, da die Flöze an der Erdoberfläche auslaufen. Bisher erwiesen sich nur einige dieser Flöze als harzführend, so daß die Ausdehnung des Harzvorkommens noch nicht bekannt ist. Das Harz zieht sich in dünnen Adern von 0,5—1 cm Stärke durch die kohlige Grundmasse, und zwar z. T. in mehreren Lagen übereinander; seltener als in Streifenform tritt es als Knollen in Erscheinung. In der Art seiner Ablagerung zeigt dieses Harzvorkommen große Ähnlichkeit mit dem von *Hoffmann* und *Kirchberg*<sup>2)</sup> beschriebenen Harz aus der jüngsten Steinkohle des Ruhrbezirks, während die Harzablagerungen in der deutschen Braunkohle sich mehr in Mischung mit fossilem Wachs finden.

Für die Untersuchung derartiger Naturprodukte ist die Aufarbeitung des Ausgangsmaterials von großer Bedeutung, da hierbei die Zusammensetzung der Einzelbestandteile maßgeblich verändert werden kann. Die Trennung des Harzes von der Kohle kann auf zwei Wegen ohne besondere Schwierigkeiten durchgeführt werden. Die physikalische Methode erfordert einen hinreichenden Unterschied im spezifischen Gewicht, während die chemische Methode auf dem Vorhandensein eines besonders geeigneten selektiven Lösungsmittels beruht.

Die spezifischen Gewichte  $s_{20} = 1,07$  für das Harz und  $s_{20} = 1,32$  für die Kohle liegen genügend weit auseinander, um nach den vorliegenden Erfahrungen aus der Kohlenaufbereitung eine Trennung der beiden Bestandteile mit Hilfe von Flüssigkeiten verschiedener Dichte durchzuführen. Für diese Naßaufbereitung wird die harzhaltige Kohle entsprechend der Siebanalyse (Tab. 1) gebrochen (0,5 mm zu unterschreiten ist nicht ratsam) und mit Chlorcalciumlösung ( $s = 1,05$ ) im Verhältnis 1 : 8 kräftig verrührt; dabei scheidet sich das leichte Harz von der Kohle, die zu Boden sinkt. Durch Dekantieren und Filtrieren über eine Nutsche werden die beiden Schichten getrennt. Die Sinkfraktion wird dann mit Chlorcalciumlösungen von  $s = 1,10$  und  $s = 1,15$  gewaschen. Für den Wascheffekt erweist es sich günstig, daß sich das Borneoharz wie andere Harze wasserabstoßend verhält. Trotz der Fraktionierung ist die Trennung aber wegen der innigen Verwachsung nicht voll-

ständig; die einfache Trennung mit Wasser liefert noch ungünstigere Resultate. Deshalb kann für wissenschaftliche Untersuchungen diese Methode nur als Vorreinigung bei anschließender Extraktion betrachtet werden, während für viele technische Verwendungszwecke die Reinheit des Harzes hinreichend ist. Eine Nachreinigung durch Schmelzen des Harzes kommt nicht in Frage, da auch bei höheren Temperaturen die Schmelze so zähflüssig bleibt, daß die feinen Kohlepartikelchen nicht zu Boden sinken. Die Ausbeute betrug 36—37% Harz in der vorliegenden Probe. Rückschlüsse über die Ergiebigkeit der Lagerstätte an Harz können aus dieser Zahl allerdings nicht gezogen werden, da über die Art der Probenahme keine einwandfreien Angaben vorliegen.

Tabelle 1.

Maschenweite des Siebes	Rückstand der einzelnen Fraktionen	Gesamt- rückstand
%	%	%
7	1,38	—
5	3,23	4,61
4	6,15	10,76
3	14,28	25,04
2	15,18	40,22
1	21,00	61,22
0,5	17,93	79,15
unter 0,5	20,85	—

Von den üblichen organischen Lösungsmitteln erwies sich bei den Extraktionsversuchen Benzin am brauchbarsten, da es das Harz restlos löst, während es sich der Kohle gegenüber völlig indifferent verhält. Bei der Extraktion mit Äther wurde eine Zerlegung des Harzes beobachtet, die in Analogie zum Verhalten der von *Steinbrecher*<sup>2)</sup> beschriebenen Braunkohlenharze auf Wachse als Begleiter hindeutet; ähnlich wirkt ein Gemisch von Benzol und Alkohol. Wasser ist unbrauchbar.

Die Zerlegung der Borneokohle im größeren Maßstab wurde durch erschöpfende Behandlung des pulverisierten Materials mit Benzin in der Kälte und bei Siedetemperatur in der Soxhlet-apparatur erreicht. Da die letzten Spuren des Lösungsmittels zu hartnäckig am Harz haften, wurden weitere Mengen mit Äther zerlegt. Die Ausbeute betrug 25—30% Harz. Nach dem Abdunsten der Lösungsmittel hinterblieb eine dunkelbraune spröde Masse.

Tabelle 2.

	Gas- bzw. Gasflammkohle (Ruhrkohle)	Mittel- deutsche Braunkohle	Borneo- kohle
Asche . . . . . %	4,03	8,87	4,08
Kohlenstoff . . . . . %	81,13	65,67	69,39
Wasserstoff . . . . . %	5,27	4,92	6,24
Schwefel . . . . . %	0,89	3,70	0,47
Sauerstoff + Stickstoff %	8,68	16,84	19,82
	100,00	100,00	100,00
Oberer Heizwert kcal/kg	8078	5438	7060
Unterer Heizwert kcal/kg	7795	5125	6725
Flüchtige Bestandteile . %	32,42	49,86	51,60

Die Untersuchung des Materials, in das das Harz eingebettet war, ergab einwandfrei, daß Kohle als Grundmasse vorliegt. Diese Feststellung ist wichtig, da

<sup>1)</sup> Gegenüber dem Vortrag erweiterte Fassung.

<sup>2)</sup> Literatur über Harzablagerungen in Kohlenfeldern: *Krämer u. Spilker*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 1216 [1902]. — *White*, U. S. Geol. Surv. Profess. Paper 85 E, 65 [1914]; *Fuel* 1924, 295. — *Benson*, Ind. Engin. Chem. 17, 21 [1925]; *Brennstoff-Chem.* 1925, 210. — *Steinbrecher*, Braunkohlenarchiv 1926, 40; *Braunkohle* 1926, 395. — *Winter*, Glückauf 65, 1405 [1929]; *Ztschr. Krist. Min.* 1883, 209 (*Rüst, Fischer*). *Dondorff*, Chemie der Kohle 1916, 95 (*Muck*). — *Hoffmann u. Kirchberg*, Brennstoff-Chem. 11, 389 [1930]. — *Steinbrecher*, ebenda 12, 163 [1931]. — *Jurasky*, ebenda 12, 161 [1931]. — *Hasenknopf, Fuchs u. Gothan*, Über fossile Harze der Grube Golpa bei Bitterfeld, Braunkohle 32, 309—326 [1933]. — *Stach*, Angew. Chem. 46, 275 [1933].

das tiefschwarze glänzende Aussehen der vorliegenden Probe, der einheitliche Aufbau, die Sprödigkeit sowie die Neigung, mit muschligem Bruch zu zerfallen, einem Naturasphalt ebenso zu eigen sein konnten wie einer Kohle. In Tabelle 2 ist die Borneokohle einer jüngeren Steinkohle und einer Braunkohle gegenübergestellt.

Mit ihrem hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie ihrem niedrigen Kohlenstoffgehalt steht die Borneokohle also den Braunkohlen nahe, während sie mit ihrem niedrigen Aschen- und Schwefelgehalt eher als Steinkohle angesehen werden kann; dieser Zwischenstellung entspricht auch der Heizwert. Beim Kochen der harzfreien pulverisierten Kohle mit Kalilauge erhält man wie bei Braunkohlen braune Lösungen. Bei der Strichprobe auf unglasiertem Porzellan gibt die Borneokohle einen braunschwarzen Strich, der in seiner Farbtönung zwischen denen der Stein- und Braunkohlen liegt. Erhitzt man schließlich die pulverisierte Kohle mit Salpetersäure, so erhält man wie bei Steinkohlen farblose Lösungen. Die Benzolextrakte zeigen eine gelbgrüne Fluoreszenz. Die obigen Ergebnisse lassen in der Borneo-

Vielzelligkeit (besonders zahlreich in Abb. 1); die einzelnen Gebilde sind meist ziemlich dickwandig. Harz, Sklerotien und Pilzsporen sind in eine vitritähnliche Masse eingebettet, die offenbar aus stark zersetztem holzigem Material hervorgegangen ist (ziemlich reine vitritähnliche Stücke in Abb. 3). Ein Vergleich mit den carbonischen Streifenkohlen im Ruhrbezirk ist nicht möglich. Es ist kein ausgesprochener Durit oder Vitrit in der Borneokohle zu finden. Die relative Häufigkeit von Pilzsporen und Sklerotien, der Harzreichtum der Kohle sowie die Art der Zersetzung der vitritähnlichen Grundsubstanz sprechen dafür, daß es sich um eine geologisch jüngere Kohle handelt, die sich unter ziemlich trockenen Moorbedingungen sowie geringeren Druckverhältnissen bilden konnte.

Die starke Veränderung des übrigen Pflanzenmaterials durch die fortschreitende Inkohlung beeinflusste naturgemäß auch das Harz. Die gelbe bis rotbraune, glasige, spröde Harzmasse ist zwar innig mit der Kohle verwachsen, kann jedoch leicht in verhältnismäßig reinen Stücken aus der Kohle herausgebrochen werden. Auch unter dem Mikroskop ist die Oberfläche klar durchsichtig

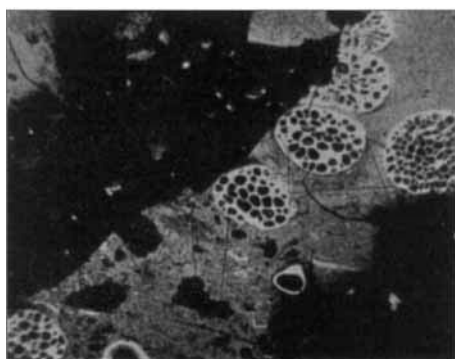


Abb. 1.

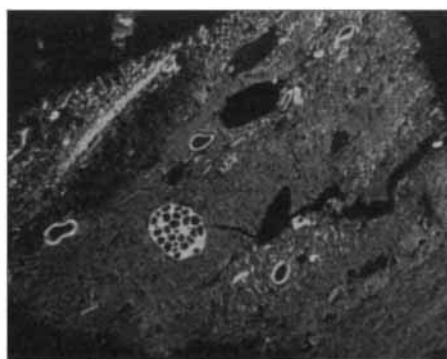


Abb. 2.

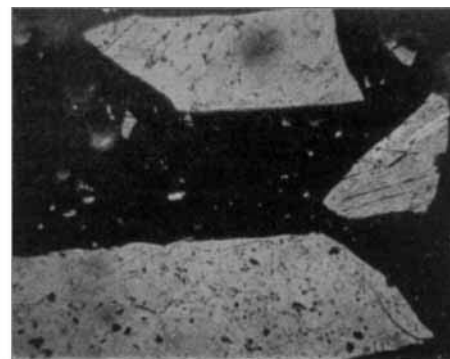


Abb. 3.

Reliefschliff der Borneokohle.

kohle eine Pech- oder Braunschwarzkohle vermuten<sup>3)</sup>. Gestützt wird diese Auffassung durch die Zahlen der Tabelle 3.

Tabelle 3.

	Gas- bzw. Gasflammkohle (Ruhrkohle)	Mittel- deutsche Braunkohle	Borneo- kohle
	%	%	%
a) schwefelfrei:			
Kohlenstoff . . .	85,33	75,11	72,70
Wasserstoff . . .	5,54	5,63	6,54
b) schwefelhaltig:			
Kohlenstoff . . .	84,54	72,06	72,34
Wasserstoff . . .	5,49	5,40	6,51

Einen weiteren Hinweis liefern die Abbildungen von drei Schliffen<sup>4)</sup> (Abb. 1—3). Die Kohle zeigt zahlreiche ovale bis spindelförmige Harzeinlagerungen (in den Mikroaufnahmen ungefähr so dunkel wie die Einbettungsmasse); daneben enthält sie viele Pilzsporen und Sklerotien mit gut ausgebildeter Struktur und auffallender

<sup>3)</sup> Vgl. H. Stach, Ztschr. angew. Chem. 44, 118 [1931]; Braunkohle 31, 912 [1932]; Brennstoff-Chem. 14, 201 [1933].

<sup>4)</sup> Die drei Schliffe sowie die Aufnahmen wurden entgegenkommenderweise von der Forschungsstelle für angewandte Kohlenpetrographie bei der Westfälischen Berggewerkschaftskasse in Bochum ausgeführt, wofür Herrn Dr. Hoffmann auch an dieser Stelle gedankt sein soll. — Als Einbettungsmasse für die Reliefschliffe wurde nach den Angaben von Prof. Stach (Glückauf 1930, S. 289, 1465) Schneiderhönsche Harzmischung verwendet. Die Aufnahmen wurden unter Ölimmersion bei 365facher Vergrößerung gemacht.

und glatt; in seiner äußeren Erscheinungsform hat das Borneoharz große Ähnlichkeit mit dem Kolophonium bzw. dem Bernstein. Es muß also gleichzeitig mit der Inkohlung der Holzbestandteile eine Alterung des rezenten Harzes, eine sogenannte Fossilation, stattgefunden haben. Dies tritt besonders in der Säure- und Verseifungszahl in Erscheinung. Während nämlich bei den rezenten Harzen im allgemeinen die Säurezahl weit höher liegt als die Differenzzahl<sup>5)</sup>, zeigen die meisten fossilen Harze eine hohe Differenzzahl bei niedriger Säurezahl. In Tabelle 4<sup>6)</sup> werden diese Kennzahlen des Borneoharzes mit denen verschiedener anderer Harze verglichen.

Tabelle 4.

	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Differenz- zahl
Kolophonium . . . .	140—185	145—220	5—35
Bernstein . . . . .	15—35	85—145	70—110
Steinkohlenharz . . .	8,5	84,66	76,16
Braunkohlenharz . . .	9,4	119,70	110,30
Borneoharz:			
Geschmolzen . . . .	8,5	—	—
Physikal. gewonnen .	8,8	52,0	43,20
Atherextrakt . . . .	17,2	42,50	25,30
Benzinextrakt . . . .	5,7	21,70	16,00

<sup>5)</sup> Differenzzahl = Unterschied zwischen Verseifungs- und Säurezahl.

<sup>6)</sup> Zur Bestimmung der Säurezahl wurde das Borneoharz mit einer neutralisierten Benzol-Alkohol-Mischung am Rückflußkühler 20 min gekocht und nach Zugabe von Alkaliblau 6 B mit Lauge zurücktitriert; die Verseifungszahl wurde nach der Methode von Salvaterra (Chem.-Ztg. 44, 129 [1920]) ermittelt.

In seiner Säurezahl stimmt also das Borneoharz mit den verschiedensten anderen fossilen Harzen überein, es besitzt aber keine so hohe Differenzzahl wie die meisten von ihnen, d. h. es besteht augenscheinlich im Borneoharz ein etwas anderes Verhältnis zwischen freien Säuren und verseifbaren Substanzen. Bemerkenswert ist ferner, daß die Kennzahlen je nach der Gewinnungsmethode verschieden sind. Über eine ähnliche Beobachtung berichtet *Steinbrecher*<sup>2)</sup> bei der Untersuchung fossiler Harze aus deutschen Braunkohlenlagerstätten. Es ist daraus der Schluß zu ziehen, daß bei der Zerlegung derartiger Naturprodukte größte Vorsicht anzuwenden ist. Ferner wird hierdurch die Annahme bestätigt, daß durch Äther eine Trennung des Harzes von stark autoxydierten oder wachartigen Bestandteilen erfolgt; auch die Unterschiede in den Elementaranalysen des physikalisch gewonnenen Harzes und des Äther-Extrakt-Harzes (Tabelle 5) weisen darauf hin.

Tabelle 5.

	Harz aus der Naßaufbereitung	Harz aus dem Ätherextrakt
Asche . . . . .	% 1,60	0,05
Kohlenstoff . . . . .	% 81,40	83,96
Wasserstoff . . . . .	% 10,12	10,86
Schwefel . . . . .	% 0,15	0,06
Sauerstoff + Stickstoff	% 6,73	5,07
	100,00	100,00

In seiner elementaren Zusammensetzung stimmt das Borneoharz mit den verschiedensten in der Literatur beschriebenen fossilen Harzen überein, zeigt aber im Vergleich zu dem Hauptbestandteil der rezenten Coniferenharze, der Abietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ , eine erhebliche Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes. Wie bei allen harzartigen Körpern ist auch beim Borneoharz kein scharfer Schmelzpunkt festzustellen, sondern es erweicht zwischen 120 und 160° unter geringer Zersetzung.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure nach *Storch-Morawski*<sup>7)</sup> gibt Borneoharz eine für Bernstein und Kolophonium typische rotviolette Färbung, die bald in Braun umschlägt. Die etwas schwächere Farbtonung ist wohl bedingt durch Umlagerungen infolge Fossilisation. Ferner weist das Borneoharz, ebenso wie Bernstein, nur etwas weniger intensiv, eine blaugrüne Fluoreszenz im

<sup>7)</sup> Morawski: *D. Holde*, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe u. Fette, S. 273; *Storch-Morawski*: *H. Wolff*, Laboratoriumsbuch für die Lack- u. Farbenind., S. 317 (Knapp, Halle/Saale 1924).

Quarzbogenlicht auf<sup>8)</sup>. Diese Übereinstimmung im Verhalten zwischen dem Borneoharz einerseits und dem Bernstein bzw. dem Kolophonium andererseits macht es wahrscheinlich, daß die drei Harzsorten der gleichen Baumfamilie der Coniferen entstammen. Bezeichnenderweise fallen diese beiden Reaktionen bei dem Harz aus der jüngsten Ruhrsteinkohlenformation<sup>9)</sup> negativ aus.

Typische Merkmale für die rezenten Coniferenharze sind fernerhin der Gehalt an Terpentingöl, die optische Aktivität sowie das leichte Kristallisationsvermögen der Harzsäuren nach der Vakuumdestillation des Harzes. Deshalb wurde das Borneoharz zur weiteren Untersuchung entsprechend den Angaben von *Wienhaus*<sup>10)</sup> der Wasserdampfdestillation unterworfen: Ausbeute 6% grünliches Öl  $d_{20} = 0,8322$  und  $[\alpha]_D = -1^\circ$  bis  $-2^\circ$ , anstatt 18 bis 20% Terpentingöl bei rezenten Coniferenharzen. Das Öl siedet zwischen 165 und 260° unzersetzt unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Da auch das unverarbeitete Borneoharz in ätherischer Lösung keine und in Benzinlösung nur eine ganz schwache Linksdrehung aufweist, ist anzunehmen, daß diese auf dem Bau der Moleküle beruhende Eigenschaft durch die Fossilisation besonders beeinflusst wird. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Ansicht von *Wienhaus*<sup>10)</sup>, daß die optische Aktivität rezenter Coniferenharze mit der Alterung abnimmt. Er weist darauf hin, daß durch die Fossilisation die empfindlichsten Bestandteile der rezenten Harze, die ätherischen Öle und Harzsäuren besonders verändert werden. Bestätigt wird diese Auffassung durch die Herabsetzung der Säurezahl infolge der Fossilisation sowie die Beobachtungen bei der Vakuumdestillation des Borneoharzes. Während bei rezenten Coniferenharzen die Hauptfraktion des Vakuumdestillates bei 12 bis 14 mm Druck ungefähr zwischen 200 und 270° überdestilliert, setzt beim Borneoharz ein gleichmäßiges Sieden erst über 260° bei 11 bis 12 mm Druck ein, und zwar destillieren ungefähr zwei Drittel des Harzes bis 310° bei 14 mm über. Eine Kristallisation dieses Destillates ist auch durch Anrühren mit Methylalkohol nicht zu erreichen, so daß zur Konstitutionsaufklärung keine Harzsäuren oder Abbauprodukte identifiziert werden konnten; auch die Untersuchung der Verseifungsprodukte blieb erfolglos.

Aufbau und chemisches Verhalten lassen also darauf schließen, daß die Borneokohle als eine Pechbraunkohle mit Einschlüssen von fossilem Coniferenharz angesprochen werden kann.

[A. 111.]

<sup>8)</sup> Für diese Reaktion stellte mir Herr Dr. *Winter* von der Bergschule in Bochum die Apparatur zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

<sup>9)</sup> *Hoffmann* u. *Kirchberg*, l. c.

<sup>10)</sup> *Engelhardt*, Diss. Göttingen 1924, S. 42. *Ritter*, Diss. Göttingen 1925, S. 10—13. *Müller*, Diss. Göttingen 1927, S. 15.

## Das Patentanwalts-gesetz vom 28. September 1933.

Von Patentanwalt Dr. A. ULLRICH, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 16. November 1933.)

Das erste Gesetz betreffend die Patentanwälte stammt aus dem Jahre 1900. Die Mängel dieses Gesetzes, die in der amtlichen Begründung zu dem neuen Gesetz (vgl. Reichsanzeiger Nr. 231 vom 3. Oktober 1933) ausführlich beschrieben sind, bestanden darin, daß einerseits das alte Gesetz nicht verhindern konnte, daß dem Publikum durch nicht zuverlässige und marktschreierische Patentagenten empfindliche Rechts- und Geldverluste zugefügt wurden und andererseits, daß es die berufsmäßige Vertretung beim Reichspatentamt nicht den allein zweckmäßig vorgebildeten Patentanwälten vorbehalten hat.

Die Mängel des alten Gesetzes sind bald erkannt worden, jedoch ist es trotz vieler Versuche nicht gelungen, eine Beseitigung dieser Mißstände zu erreichen. Der gesetzgeberische Apparat des alten Systems war viel zu schwerfällig, um hier durchgreifende Änderungen zu schaffen. Das neue Gesetz, an dessen Entwurf die Patentanwaltschaft in hervorragendem Maße mitgearbeitet hat,

ist dank der Entschlußkraft und der Handlungsfreiheit der nationalsozialistischen Regierung in ganz kurzer Zeit entstanden und am 28. September 1933 von der Reichsregierung beschlossen worden.

Der erste Abschnitt des Gesetzes (§§ 1—8) betrifft die Zulassung zur Patentanwaltschaft. Danach können nach § 1 in die beim Reichspatentamt geführte Liste der Patentanwälte nur Personen eingetragen werden, die andere vor dem Reichspatentamt in Angelegenheiten ihres Geschäftskreises für eigene Rechnung berufsmäßig vertreten wollen.

Die Eintragung setzt voraus, daß der Antragsteller im Inland als ordentlicher Studierender einer Universität, einer technischen Hochschule oder einer Bergakademie sich dem Studium naturwissenschaftlicher und technischer Fächer gewidmet, alsdann eine staatliche oder akademische Abschlußprüfung bestanden, danach mindestens ein Jahr in praktischer, technischer Tätigkeit gearbeitet und