

Die fossilen Harze der Braunkohlen.

Von Prof. Dr. HANS STEINBRECHER, Freiberg i. Sa.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.
(Eingeg. 27. Juni 1935.)

Zur Vertiefung der bisher noch recht mangelhaften Kenntnisse über die Natur der fossilen Harze liptobio-lithischer Braunkohlen ist die genaue Ermittlung der Herkunft des Materials und der Form, in der es in der Kohle auftritt, erste Voraussetzung, da hierdurch bereits wertvolle Hinweise auf die Ursache der stofflichen Unterschiede gegenüber anderen Naturharzen und auf die Entstehung dieser interessanten Naturprodukte zu gewinnen sind. Nach dem **Vorkommen** in Braunkohle hat man es vorwiegend mit zwei Harzarten zu tun, die ich zur Unterscheidung als „Bitumenharze“ und als „Retinite“ bezeichnet habe. Unter „Bitumenharzen“ werden alle die fossilen Braunkohlenharze verstanden, die in inniger Mischung mit wechselnden Mengen von fossilem Wachs als Braunkohlenbitumen in der Kohle ziemlich gleichmäßig verteilt, mit der Kohlensubstanz eng verwachsen und nur durch Lösungsmittel zu isolieren sind, während als „Retinite“ diejenigen angesprochen werden, die ohne Wachsbeimengungen in Form von ganz unregelmäßig in die Kohle eingelagerten Körnchen bis faustgroßen Stücken auftreten und ohne Schwierigkeiten auf mechanischem Wege abgetrennt werden können. Diese Einteilung ist nur ganz roh und sehr unvollständig, sie dürfte aber für das Studium der Beziehungen zwischen Vorkommen, Entstehung und Natur dieser Harze zunächst ausreichend sein.

Tabelle 1 gibt einen aus der Literatur zusammengestellten Überblick über verschiedene, in Braunkohle aufgefundene Harze, die unter den Sammelnamen „Retinite“ fallen und durch spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und elementare Zusammensetzung gekennzeichnet sind.

Tabelle 1.

Name	Herkunft	Spez. Gew.	Schmp.	C %	H %	O %
Euosmit .	Lignitstämme der Braunk. v. Thumsenreuth, Bayern	--	79°	81,82	11,73	6,38 (reicht nach Campher)
Scheibeit .	Bitterfelder Braunk.	0,965	etwa 200°	80,55	11,50	?
Krantzit .	Braunk. v. Sattdorf b. Nienburg	0,968	—	79,27	10,26	10,47
Bernstein v. Skuë	Kohlenführ. Pläner-sandstein bei Skuë in Böhmen und Braunkohle von Mertendorf	1,092	280°	76,80	8,33	14,87 (teilw. auch schwefelhaltig)
Trinkerit	Braunk. v. Carpano in Istrien	1,025	168—180°	81,1	11,2	3,0 (4,7% Schwefel)
Grönland. Bernstein	Grönland. Braunk.	1,051	—	73,47	10,20	16,22
Mährisch. Bernstein (Muchit)	Braunk. v. Mähr.-Trübau	1,003	—	79,22	9,57	?
Hartit . . .	Braunkohlenlager bei Wien	1,046	74°	87,6	12,4	—
Ixolit . . .	Braunk. von Ober-hart b. Gloggnitz in Nieder-Österr.	1,008	—	—	—	—
—	Braunk. aus Süd-ost-Borneo	1,07	120—160°	83,96	10,86	5,07

Aus dieser Zusammenstellung gewinnt man den Eindruck, daß es sich bei den aufgeführten 9 Retiniten um recht verschiedenartiges Material handelt. Inwieweit dies, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, zutreffend ist, werden die weiteren Untersuchungen zeigen.

Im Gegensatz zu diesen „Retiniten“ kommen die als „Bitumenharze“ bezeichneten fossilen Harze fast in allen

Braunkohlen vor; sie sind also wesentlich verbreiteter als erstere, obwohl ihr mengenmäßiges Auftreten in den verschiedenen Braunkohlenarten starken Schwankungen unterliegt. In Tabelle 2 ist dies aus der Zusammensetzung des nach Quellung der Kohle mit Pyridin durch Benzol-Alkohol (3:1) extrahierten Bitumens aus fossilem Wachs und Harz zu erkennen.

Tabelle 2.

Herkunft d. Braunk. (Braunkohlenrevier)	Menge des extrahierten Bitumens	Gehalt des extrahierten Bitumens an	
		Wachs	Harz
Anhalt	31,2%	77,7%	22,3%
Geiseltal	15,7%	77,4%	22,6%
Kassel	20,4%	72,8%	27,2%
Zeitz	20,8%	58,8%	41,2%
Nieder-Lausitz	9,3%	54,2%	43,8%
Teplitz	33,9%	45,3%	54,7%
Ober-Lausitz	37,0%	20,4%	79,6%
Italienischer Lignit	23,5%	—	100,0%

Abgesehen von dem Bitumen des italienischen Lignits, das schon mit Äther erschöpfend extrahiert wird und nur aus fossilem Harz besteht, tritt der mengenmäßige Unterschied besonders deutlich zwischen dem Bitumenharz der mitteldeutschen Braunkohlen, Montanharz genannt, und dem bestimmter Oberlausitzer Braunkohlen, das man als Erdharz bezeichnet, in Erscheinung.

Ebenso wie im Vorkommen treten bei beiden in Braunkohlen enthaltenen Harzarten markante Abweichungen auch in der **physikalischen Natur** zutage. Die „Bitumenharze“ sind fast ausschließlich von dunkelrotbrauner Farbe und in dünner Schicht klar und durchsichtig. Sie haben nach vollständiger Befreiung vom fossilen Wachs, die nach der von mir angegebenen Methode mit selektiven Lösungsmitteln erfolgte, eine harte und spröde bis klebrige und knetbare Beschaffenheit und lösen sich, der allgemeinen Definition für das Kohlenbitumen entsprechend, leicht in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Aceton und Äther. Die stets harten und spröden „Retinite“ sind dagegen meistens von gelber bis hellrotbrauner Farbe, klar durchsichtig bis milchig getrübt und in den erwähnten Lösungsmitteln nur unvollkommen löslich. Von dem von mir untersuchten Retinit aus der Braunkohlengrube Heureka bei Meuselwitz lösten sich rund 80% in Äther, wovon aber nach Abdunsten des Lösungsmittels infolge bereits eingetreterener Veränderung gewisser, besonders empfindlicher Bestandteile nur noch ein Teil in Äther gelöst werden konnte. Das spezifische Gewicht dieser Harze schwankt je nach Vorkommen und Reinheit gleich dem des Bernsteins zwischen 1,00 und 1,08. Der Schmelzpunkt, dessen eindeutige Ermittlung wegen des allmählichen Erweichens dieser fossilen Stoffe beim Erhitzen nicht möglich ist, liegt bei dem Retinit bei 295°, nachdem der Schmelzprozeß bereits bei 160° beginnt und bei 255° Zersetzung unter Gasentwicklung erkennbar wird. Beim Erdharz liegt der Schmelzpunkt zwischen 92 und 121° und beim Montanharz zwischen 34 und 54,5°. Wegen der Unzuverlässigkeit der Capillarrohrmethode sollte man in Zukunft zur Kennzeichnung des Schmelzprozesses dieser fossilen Naturprodukte vielmehr einen Molakographen heranziehen, der den Erweichungs- und Schmelzvorgang in einer für jedes Harz charakteristischen Kurve aufzeichnet.

Diese skizzierten Unterschiede im Vorkommen und physikalischen Verhalten prägen sich nun auch in der

chemischen Natur beider Braunkohlenharzarten aus, obwohl die „Bitumenharze und Retinit“ übereinstimmend als Gemische von organischen Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen und Resten von ätherischen Ölen erkannt wurden. Einen Beleg hierfür bieten die in Tabelle 3 aufgeführten Säure-, Verseifungs- und Differenzzahlen der Reinarze dieser fossilen Naturstoffe.

Tabelle 3.

	S-Z (indirekt)	V-Z (heiß)	D-Z (E-Z)
Bernstein	15—35	85—145	70—110
Retinit (aus Braunkohlenlager bei Meuselwitz)	26,2	126	99,8
Montanharz (aus mitteldeutsch. Montanwachs)	10,0	85,6	75,6
Erdharz (aus oberlausitzer Braunk.)	6,5	97,1	90,6
Bitumenharz aus italienischem Lignit	7,9	145,2	137,3
Kolophonium	140—185	145—220	5—35

Die Zahlen lassen zunächst deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Harzen erkennen, die aber, wie anschließend gezeigt werden soll, lediglich durch eine quantitative Verschiebung der genannten Stoffgruppen bedingt sein dürften. Außerdem wird durch die Zahlenangaben dargetan, daß bei den Braunkohlenharzen übereinstimmend die Differenzzahlen ein Vielfaches der Säurezahlen ausmachen; dies steht im Gegensatz zu den meisten rezenten Pflanzenharzen, aber in Übereinstimmung mit dem fossilen Harz Bernstein. Einen Hinweis hierauf gibt auch schon die elementare Zusammensetzung dieser Harze (Tab. 4).

Tabelle 4.

	C %	H %	O %	S %	N %
Bernstein (im Mittel) ...	79	10,5	10,5	teilweise gering. Meng.	
Retinit (Originalprodukt)	80,69	9,16	9,80	0,25	0,10
Montanharz	78,39	10,10	10,42	1,09	Sp.
Erdharz	77,98	8,13	12,62	1,27	Sp.
Bitumenharz aus italienischem Lignit	76,58	8,32	13,38	1,57	0,15

Hierbei ist noch bemerkenswert, daß die Retiniten genau so wie Bernstein gar keine oder nur geringe Mengen Schwefelverbindungen enthalten, während sie bei den Bitumenharzen deutlich in Erscheinung treten.

Diese, trotz Abweichungen in dem Verhalten und den Analysendaten der in Braunkohlen vorkommenden „Retiniten und Bitumenharze“ hervortretende stoffliche Ähnlichkeit mit Bernstein wird bei der **chemischen Zerlegung** des Materials ganz besonders augenscheinlich. Wenn auch die bisher nach dieser Richtung hin vorgenommenen Untersuchungen noch keinen Einblick in den stofflichen Aufbau dieser Braunkohlenharze im einzelnen gewähren, so geben sie doch schon wertvolle Anhaltspunkte über deren chemische Natur und Abstammung. Vor allem wurde auf dem Wege über die fraktionierte Fällung der in Essigester löslichen Harzanteile mit Petroläther einerseits und über die fraktionierte Extraktion der ätherischen Harzlösungen mit 1%iger Ammoncarbonatlösung, Sodalösung und Kalilauge und Fällung der Extraktlösungen mit Kohlensäure und verdünnter Schwefelsäure andererseits festgestellt, daß die Braunkohlenharze beachtenswerte Mengen freier Harzsäuren (Kolophonsäuren) enthalten, die für die rezenten Coniferenharze charakteristisch sind und somit auch im Bernstein vorliegen. Sowohl dieser Befund als auch der in Tabelle 5 zusammengestellte quantitative

Aufbau z. B. der Bitumenharze aus einzelnen Stoffgruppen lassen ihre weitgehende Übereinstimmung mit Bernstein erkennen, die noch dadurch erhärtet wird, daß diese Braunkohlenharze einen positiven Ausfall der *Storch-Morawskischen* Reaktion geben, und daß nach dem Erhitzen, wenigstens des untersuchten Retiniten und Erdharzes, bis zum klaren Schmelzfluß kleine Mengen von Bernsteinsäure

Tabelle 5.

	Mon-tan-harz %	Erd-harz %	Bern-stein %	Rezenten Harz von Pinus silvestris %
Gesamtmenge an freien Harzsäuren.....	32,1	28,3	12,5	etwa 60
Verestert gewesene Säuren	5,4	18,0	6,0	—
Unverseifbares (Resene und Resinole). .	60,5	52,1	74,2	etwa 20

nachweisbar werden. Außerdem wurde nach der Verseifung der ätherlöslichen Anteile beider Rohharze mit alkoholischer Kalilauge, Abscheidung des Unlöslichen und Ausfällung der Säuren aus der verbleibenden wäßrigen alkoholischen Lösung mit Äther eine Kristallmasse extrahiert, die vornehmlich aus Täfelchen bestand und deren stark ausgeprägter angenehmer Geruch rosmarinöhnlich war. Ob es sich hier, entsprechend den Befunden bei Bernstein, um Borneol handelt, konnte bisher wegen Mangel an Substanz noch nicht entschieden werden.

Jedenfalls lassen die hier nur kurz skizzierbaren bisheri gen Feststellungen den Schluß zu, daß der untersuchte mitteldeutsche „Retinit“, wie Bernstein, zur Gruppe der Resinosäureresine gehört, und die „Bitumenharze“ wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von Resinolsäuren (Kolophensäuren) und Resinosäuren in die Gruppe der Resinolsäureresine einzureihen sind. Auf Grund dieser experimentell ermittelten weitgehenden Übereinstimmung mit Bernstein kann nunmehr auch die Abstammung beider Braunkohlenharzarten aus denselben Pflanzengattungen, vorwiegend der Coniferen, angenommen werden. Zu einem gleichen Resultat kommt Müller-Neuglück¹⁾ bei der Untersuchung einer jungtiären Kohle¹⁾ aus Südost-Borneo, die er als Pechbraunkohle erkennt und deren unregelmäßig eingelagerte Harzeinschlüsse er als fossile Coniferenharze anspricht. Auch Hasenknopf, Fuchs und Gothan²⁾ stellten fest, daß einige im Bitterfelder Braunkohlenrevier sowohl in der Grundkohle als auch in eingelagerten Baumstämmen aufgefundene Harze mit Bernstein identisch sind und die fossilen Hölzer zur Gattung der Kiefern gehören. Besonders auffallend hierbei ist, daß die Grundkohle, die eine vornehmlich aus Hartlaubgewächsen stammende Blätterkohle darstellt, ebenfalls mit Bernstein vollkommen übereinstimmende Harze enthält.

Nach diesen auf ganz verschiedenen Wegen gefundenen übereinstimmenden Resultaten dürften die großen Unterschiede in Vorkommen, Aussehen und Löslichkeit zwischen den in „Bitumenharze und Retiniten“ eingeteilten Braunkohlenharzen bei ihrer Entstehung dadurch verursacht worden sein, daß die zu den „Retiniten“ führenden Coniferenharze schon vor dem Untergang der Mutterpflanzen als pathologische Exkrete und als formgebender Harzfluß mit der Atmosphäre in Berührung kamen und dadurch den bei rezenten Coniferenharzen beobachteten Prozessen, wie Autoxydation, Polymerisation und Ringsprengung durch aktivierten Sauerstoff, unterlagen, während das Urmaterial der „Bitumenharze“ im Innern des Pflanzenkörpers, also innerhalb der Zellen bzw. der Interzellularräume, mit der Vegetation unterging und in dieser Form

¹⁾ Diese Ztschr. 46, 751 [1933].²⁾ Braunkohle 32, 309 [1933].

vorwiegend nur den Inkohlungsprozessen ausgesetzt war, durch die es eben andere, die Unterschiede bedingende Umwandlungen erfuhr als die retinitbildenden Harze.

Von den Braunkohlenharzen beanspruchen die weitverbreiteten „Bitumenharze“ nun aber nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern sie verdienen auch bei der **Verarbeitung der Braunkohle** besonders nach drei Richtungen hin Beachtung. In der Montanwachsindustrie werden sie mit dem als Ersatz für das ausländische Carnauba-wachs verwendeten Montanwachs extrahiert und stellen so einen unliebsamen Begleiter insofern dar, als sie dessen gute Eigenschaften für verschiedene Verwendungszwecke beeinträchtigen. — Bei der Verschmelzung der Braunkohle führen die Bitumenharze im Gegensatz zu dem wertvolle paraffinreiche Teere liefernden Montanwachs zu geringerwertigen kreosotreichen und praktisch paraffinfreien ölichen Destillaten, deren Menge außerdem noch infolge des wesentlich höheren Koks- und Gasanfalls geringer ist als beim Montanwachs, alles Momente, die die Güte stark harzhaltiger Schwelkohlen erheblich vermindern. — Und endlich vergrößert ein höherer Gehalt des Kohlenbitumens an Bitumenharzen die Explosionsneigung des Braunkohlenstaubes. Dies kommt daher, daß diese fossilen Harze infolge der besonderen chemischen Bindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Material von allen Braunkohlenbestandteilen die größte Menge leicht brennbarer gas- und dampfförmiger Zersetzungprodukte bei der niedrigsten Temperatur liefern, ein Umstand, der in chemischer Hinsicht für die mehr oder weniger leichte explosionsartige Entzündung im Schwebezustand befindlicher organischer Stäube maßgebend ist³⁾.

³⁾ Vgl. Steinbrecher, „Über Abhängigkeit der Kohlenstaubexplosion von der Natur des Materials“, Chem. Fabrik 7, 378 [1934]; vgl. auch Braunkohlenarch. 1926, Nr. 11, S. 41.

Gegenüber diesen nachteiligen Wirkungen bei der Verarbeitung der Braunkohlen zeigen die Bitumenharze aber im isolierten Zustand Eigenschaften, die ihnen verschiedene **Verwendungsmöglichkeiten** eröffnen. Dies trifft vor allem für das aus Oberlausitzer Braunkohle extrahierbare Erdharz zu, das nach der Befreiung von anhaftendem Wachs mit selektiven Lösungsmitteln, z. B. auch mit flüssiger schwefliger Säure, worin hauptsächlich Harz löslich ist, eine springharte, dunkelrotbraune ohne Zusammenbacken leicht pulverisierbare und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Masse darstellt. Aus diesem fossilen Harz läßt sich ein vollkommen verseifbares Produkt gewinnen, dessen Kaliseifen eine bessere Schaumkraft aufweisen als Kolophoniumseifen, das mit Aluminiumsalzen für die Papierleimung verwendbare Produkte bildet und dessen wasserunlösliche, aber in organischen Mitteln lösliche Verbindungen mit anderen Metallen zur Herstellung konsistenter Schmiermittel geeignet zu sein scheinen. Außerdem dürfte das Erdharz als inländisches Produkt für die Lackfabrikation geeignet und wegen seiner höher als bei Kautschuk und Ebonit liegenden Dielektrizitätskonstante, des guten elektrischen Oberflächenwiderstandes und der vollkommen ausreichenden Durchschlagsfestigkeit ein recht brauchbares Isoliermaterial sein.

Diese für die verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten guten Eigenschaften des fossilen Bitumenharzes bestimmter deutscher Braunkohlen lassen es aussichtsreich erscheinen, der schon einmal kurz nach dem Krieg aufgenommenen, aber bald wieder zum Erliegen gekommenen großtechnischen Gewinnung dieser Harze erneut die Aufmerksamkeit zuzuwenden, um dem deutschen Rohharzbedarf von etwa 65000 t weiteres inländisches Material zuführen und damit der deutschen Wirtschaft auch auf diesem Gebiet dienen zu können.

[A. 84.]

Die Harze der Steinkohlen.

Von Dr. H. WINTER.

(Eingeg. 27. Juni 1935.)

Aus dem berggewerkschaftlichen Laboratorium der Bergschule zu Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Trotz der unverkennbaren Ähnlichkeit der an der Carbonflora wesentlich beteiligten Cordaiten mit den typisch harzführenden Coniferen war man bis vor verhältnismäßig kurzer Zeit vielfach der Ansicht, daß die Pflanzen der Steinkohlenzeit Harze nicht oder nur in geringem Maße geliefert hätten, ja, man stellte den Harzgehalt der Braunkohlen geradezu als einen bedeutenden Unterschied gegenüber der Steinkohle hin. Es gilt heute aber tatsächlich als erwiesen, daß auch in den Steinkohlen Harze vorkommen, die sich freilich mit wachsendem Alter der Kohle, ähnlich den sichtbaren Bestandteilen derselben, immer schwieriger erkennen lassen.

Gresley, Lomax, White, Thiessen, Cady (1) u. a. haben nun in den letzten Jahren in Dünnschliffen und Winter, Stach, Hoffmann und Kirchberg (2) u. a. in Anschliffen der Steinkohle Harze beobachtet und im Bilde festgehalten.

So zeigt Abb. 1 nach Cady, Illinois (3), einen Vitritstreifen mit im durchfallenden Licht weinrot als elliptische Körper erscheinenden Harzeinschlüssen, die in einem orangefarbenen, für den Vitrit kennzeichnenden Grunde eingebettet liegen. Eine Zellstruktur der Glanzkohle ist nicht vorhanden.

Abb. 2 ist ebenfalls von Cady und gibt das Aussehen des verschiedenartig aufgebauten Clarits wieder; das Claritband ist durchscheinend, enthält rotgefärbe Vitritschmitzchen (V), weinrote Harzkörper (R) und gelbe, zerfallene Sporen (S), während hier und da vorhandene schwarze Körper Schwefelkies (P) bedeuten.

Abb. 3 stellt einen Dünnschliff von Kohle des High Splint-Flözes, Kentucky, nach dem bekannten Steinkohlenforscher

R. Thiessen (4) dar; man erkennt sehr deutlich die Harzkugeln, die entweder in festen Strängen von Anthraxylon (Glanzkohle) oder getrennt in dem Attritus (Mattkohle) liegen. Wie andere Bitumen verraten Harze ihre Gegenwart durch goldgelbe bis braungelbe Farbe im Dünnschliff auch in kleinen Kugelchen; da sie noch weicher als der Vitrit sind, bilden sie im Anschliff Vertiefungen, z. B. in der an sich schon tiefer liegenden Glanzkohle.

Abb. 4 zeigt in einem Reliefschliff von Stach (5) die Anreicherung von Schwefelkies in Harzkörpern der Kannelkohle von Zeche Lohberg im Ruhrgebiet.

Von sehr großer Durchsichtigkeit waren die Harzeinschlüsse der Mukdenkohle, so daß die Kohle durchschimmerte. Bei starker Vergrößerung sieht man in der reinen Harzmasse dieser Kohle „Schlieren“, die bereits andeuten, daß wir es auch bei den fossilen Harzen nicht mit einfachen bzw. einheitlichen Verbindungen zu tun haben. Das steht durchaus im Einklang mit den Befunden der chemischen Untersuchung, wonach man Harze als Gemische verschiedener chemischer Verbindungen von vorherrschend verwickelter Natur auffassen muß. Harzsäuren, Harzalkohole und -phenole mit und ohne Gerbstoffcharakter, frei und zu hochmolekularen Estern vereinigt, sowie u. a. auch die noch wenig erforschten „Resene“ sind am Aufbau der Harze beteiligt, deren Vergleich mit den Fetten, Wachsen und Terpenen in mancher Beziehung naheliegt. Von z. T. auch frei in den Harzen vorkommenden Säuren seien nur Benzoesäure, Zimtsäure, Paracumarsäure, Salicylsäure, Kolophonsäure und Abietin- und Pimarsäure