

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 Carnaubawachs 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 wertvollen paraffinreiche Teere liefernden Montanwachs zu geringerwertigen kreosotreichen und praktisch paraffinfreien öligen Destillaten, deren Menge außerdem noch infolge des wesentlich höheren Koks- und Gasanfalls geringer ist als beim Montanwachs, alles Momente, die die Güte stark harzhaltiger Schmelzkohlen 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 Zersetzungsprodukte 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 ist<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> 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 rotgefärbte Vitritschmitzen (V), weinrote Harzkörner (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 (Mattekohle) liegen. Wie andere Bitumen verraten Harze ihre Gegenwart durch goldgelbe bis braungelbe Farbe im Dünnschliff auch in kleinen Kügelchen; 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 Kännelkohle 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

erwähnt, welche letztere sich vom Reten mit der auch für die Terpene typischen Isopropylgruppe ableiten. Die außerordentlich vielseitige Möglichkeit der Darstellung künstlicher Harze aus Kohlenwasserstoffen (z. B. Solvent-

Harze noch Unsicherheit herrscht. Die letzteren dürften vielleicht berufen sein, Licht auf die Bildung der natürlichen Harze zu verbreiten, deren Studium erhebliche Schwierigkeiten bietet, da es sich bei ihnen um Gemische mehrerer heterogener und verwickelter Bestandteile handelt. Nach den Formeln von *Raschig* (7) z. B. für die alkalilösliche und



Abb. 1. Vitritstreifen mit Harzeinschlüssen nach *Cady*.  $V = 200$ .

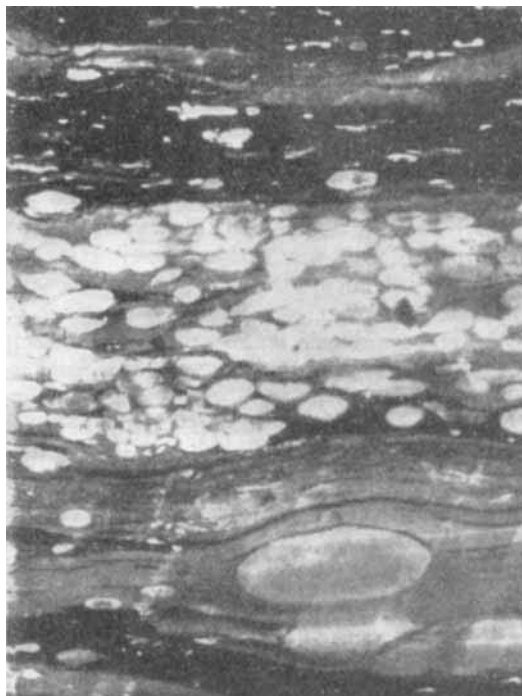


Abb. 3. Harzkugeln in Glanz- und Mattkohle nach *Thiessen*.  $V = 200$ .

naphtha, Goudron), Olefinen (Vinylverbindungen, Diolefine, Butadienkohlenwasserstoffe), Stickstoffverbindungen (Amine, Amide), Kohlenhydraten, Phenolen, Aldehyden und Ketonen läßt den Schluß zu, daß auch in dem kleinen

Laboratorium „Pflanzenzelle“ eine Reihe von Bildungsmöglichkeiten gleicher und ähnlicher Art gegeben ist. Wie sich die Vorgänge im einzelnen abgespielt haben, kann man natürlich nicht sagen. Bausteine der Harze aber kommen in den verschiedenen Pflanzen frei und gebunden vor; es sei nur an die Zuckerarten mit ihrer Aldehyd- bzw. Ketonnatur erinnert, sowie daran, daß die Cellulose der Zellwand selbst bei der lysigenen Harzbildung zu Harzbildnern abgebaut wird. Man darf daher annehmen, daß im Sinne *Aschans* (6) Aldehyde mit Ketonen, beide vielleicht als Produkte enzymatischer Spaltungen, über Isopren oder ähnliche ungesättigte Verbindungen durch Vorgänge der Polymerisation und Kondensation zu Terpenen und Harzen zusammentreten, die in statu nascendi von Wasser bzw.

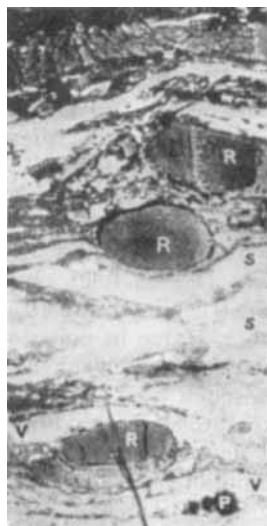


Abb. 2. Claritband mit Harzkörnern nach *Cady*.  $V = 150$ .

ätherischen Ölen unter Bildung von Pflanzenmilch und Balsamen aufgenommen werden.

Daß an solchen Umsetzungen mehrere Moleküle der aufeinander einwirkenden Stoffe beteiligt sind, wird wohl nicht bezweifelt, während über deren Anzahl sowie über die Konstitution der natürlichen wie auch der künstlichen

alkalilösliche Form des Bakelits treten je 4 Mol Phenol mit je 8 Mol Formaldehyd zusammen:  $4C_6H_5.OH + 8HCHO = 4H_2O + C_{32}H_{32}O_8$ . Die alkalilösliche Form dieses Harzes ließe sich dann durch das Vorhandensein von 4 Phenol- und 4 Alkoholhydroxylgruppen erklären, die durch Abspaltung von weiteren 4 Mol Wasser die unlösliche Form mit 4 Atomen Sauerstoff in Brückenstellung ergeben:  $C_{32}H_{32}O_8 - 4H_2O = C_{32}H_{24}O_4$ . Nun sind *Herzog* und *Kreidl* (8) auf Grund ihrer eingehenden Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen zu dem Ergebnis gekommen, daß die leichte Verharzbarkeit der Diarylolefinketone und der Arylolefinketone darauf hinweise, daß nur die Atomausrichtung  $-CH=CH-CO-$  als Ursache der Verharzung anzusehen sei. In der Weiterentwicklung ihrer Ansicht nehmen nun die beiden Forscher für die alkalilösliche Form des Bakelits ( $C_{32}H_{28}O_6$ ) eine desmotrope Formel an, die ja „durch einfache Atomverschiebung den ausgeprägten Harzcharakter dieser



Abb. 4. Schwefelkies in Harzkörnern der Kännelkohle nach *Stach*.  $V = 144$ .

Tabelle 1. Elementare Zusammensetzung von Harzen.

Herkunft des Harzes	Geologisches Alter	C %	H %	O %	S %	Autor
Torfe, Lignite .....	Diluvium	78,6	11,4	10,0	—	Lewes (20)
Montanwachs .....	Tertiär	78,4	10,1	10,4	1,1	Steinbrecher (21)
Erdharz .....	Tertiär	78,0	8,1	12,6	1,3	Steinbrecher (21)
Braunkohle N.-Seeland .....	Tertiär	81,7	10,6	7,7	0	Evans (22)
Braunkohle Borneo .....	Tertiär	84,0	10,9	5,0	0,1	Müller-Neuglück (23)
Derbyshire-Steinkohle .....	Carbon	79,8	7,8	12,4	—	Wigginton (24)
Cumberland-Steinkohle .....	Carbon	83,3	7,6	9,1	—	Wigginton (24)
Ruhrkohle .....	Carbon	87,2	9,2	2,3	1,3	Dondorff (25)

Produkte, die nunmehr im *Raschigschen* Molekül vier resinophore Gruppen  $\text{—CO—C=C—}$  enthalten, zwanglos erklärt“. Neuerdings aber haben *Pollak* und *Riesenfeld* (9) zur Aufklärung der Konstitution dieser Harze schmelzpunktreines Phenol mit dem Schwefelsäureester des  $\beta$ -Polyoxymethylens, und zwar wegen dessen saurer Natur ohne weitere Zusätze, kondensiert und erhielten dabei ein klares, fast farbloses Harz; dabei bilden je 7 Mol Phenol mit 6 Mol Formaldehyd unter Abspaltung von 6 Mol Wasser Ketten, die sich nach Ansicht von *Blumfeldt* (10) beim Bakelit C sogar aus 11 Kernen aufbauen. Es ist natürlich durch diese Anhäufung von Molekülen eine gewisse hohe Molekulargröße des neuen Körpers gegeben; *Wigginton* (11) hat bei den Harzen der bituminösen Kohlen von Derbyshire und Cumberland nach der Siedepunktmethode mit Chloroform als Lösungsmittel sogar die Höhenstufe 1000 ermittelt. Indes scheint nach *Pollak* und *Riesenfeld* (12) der harzige Charakter eines Produktes nicht immer eine Folge besonderer Molekulargröße zu sein, sondern ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer Anzahl isomerer Produkte zurückzuführen. Bei den Pflanzen kommt erst mit der Verdunstung des Lösungsmittels die wahre Harznatur zum Vorschein, die im Laufe der geologischen Formationen immer mehr verlorengeht, bis auch die Harze sich dem Endzustand der Inkohlung, dem Graphit, nähern.

*Steinbrecher* (13) faßt unter „Bitumenharz“ alle die fossilen Harze zusammen, die in inniger Vermischung mit fossilem Wachs als Braunkohlenbitumen (Montanwachs, Erdharz) in der Kohle ziemlich gleichmäßig verteilt sind, und zwar im Gegensatz zu den „Retiniten“, die ohne Wachsbeimengungen in Form selbständiger Stücke in die Kohle eingelagert sind. Das trifft in etwa auch für die fossilen Harze der Steinkohle zu; ihr Bitumen besteht aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen, Harzen, Wachsen u. dgl., die als Einzelindividuen bereits unter gewöhnlichem Druck in den verschiedenen Mitteln, wie Alkohol, Benzol, Alkohol-Benzol, Äther, Benzin, Tetralin, Pyridin usw., verschieden löslich sind. Es ist daher klar, daß die von den verschiedenen Forschern Deutschlands und des Auslandes bei den Verfahren der Extraktion, rationellen Analyse, Zerlegungsanalyse u. a. m. gewonnenen Bitumina Gemische von Kohlenwasserstoffen, Harzen und Wachsen sind, die sich nur in etwa entsprechen und deren Isolierung sehr schwierig ist.

Insbesondere führt *Fuchs* (14) an, daß die  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ -Verbindungen von *Wheeler* und seinen Mitarbeitern, das Ölbitumen

von *Franz Fischer*, *Broche* und *Strauch*, die Öle und Teile der Harze von *Novák* und *Hubáček* einander zu entsprechen scheinen und vorwiegend Kohlenwasserstoffe darstellen. Die  $\beta$ -,  $\gamma_3$ - und  $\gamma_4$ -Verbindungen von *Wheeler*, das Festbitumen von *Franz Fischer*, der größte Teil der Harze und die Bitumen An, Bn und Cn von *Novák* und *Hubáček* scheinen einander nach *Fuchs* ebenso zu entsprechen und chemisch vorwiegend Harze mit Brückensauerstofffunktionen zu sein. Bei der analytischen Zerlegung der Ruhrkohle kamen *Winter*, *Mönnig* und *Free* (15) zu dem Ergebnis, daß die Ruhrkohlen etwa 0,2—4,2% Harze und Kohlenwasserstoffe enthalten, so daß der Harzgehalt selbst im allgemeinen 3% nicht überschreiten dürfte.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich unmittelbar, daß das beste Ausgangsmaterial zum Studium der Steinkohlenharze nicht die Bitumenharze, sondern die leider recht seltenen und davon abweichenden Retinite sind.

In der Entwicklung ihrer Lignintheorie führen *Franz Fischer* und *Schrader* (16) an, daß die Huminstoffe schließlich in Humuskohle übergehen und daß sich nebenher auch die Wachse und Harze zunächst in Bitumen, dann ebenfalls in Kohle umwandeln. Das ist nach dem Ergebnis der mikroskopischen und chemischen Untersuchungen an fossilen Harzen zweifellos richtig. Da die Harze sehr widerstandsfähig sind, so bedurfte es einer sehr langen Zeit bzw. einer Reihe von Vorgängen, um aus den Harzen der Steinkohlenflora Humuskohle werden zu lassen. Solche Prozesse sind in erster Linie Austrocknung der Harze, Polymerisation der ungesättigten Verbindungen, Aldehyde usw., schrittweise vor sich gehende Decarboxylierung und Dehydratisierung, weiterer Fortgang dieser Vorgänge unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur und schließlich Verlust der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. In den von *Steinbrecher* (17) beschriebenen Harzen des „Montanwachses“ und „Erdharzes“ haben sich diese Vorgänge bereits etwas ausgewirkt, und *Stadnikoff* (18) berichtet, daß unter den Bestandteilen der Moskauer Kohle, die nach ihrer Natur den Steinkohlen nahesteht, schon Produkte weitgehender Polymerisation der Harze und der ungesättigten Fettsäuren vorkommen. Daraus folgt ohne weiteres die Richtigkeit der von *White* (19) im Jahre 1914 aus seiner mikroskopischen Arbeit über Harze in paläozoischen Pflanzen und in Kohlen höheren Grades gewonnenen Annahme, nämlich: In den kretazischen und tertiären Kohlen haben sich die Harze in deutlich erkennbarer Form erhalten, was auch weiterhin bis zu den Kohlen der Fall ist, die bereits in die Stufe der bituminösen Kohlen vorgerückt sind. Mit steigendem Alter der Kohle wird aber

Tabelle 2. Weitere analytische Daten von Harzen.

Harz	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Schmp. °C	Dichte	Härte
Kolophonium .....	140—185	165—200	8—35	130	1,07—1,09	—
Bernstein aus Montanwachs ...	15—35	85—145	70—110	250—300	1,05—1,10	2—3
	10,0	85,6	75,6	34—54,5*)	—	—
Erdharz .....	6,5	97,1	90,6	92,0—121*)	—	—
Braunkohle Borneo .....	8,8	52,0	43,2	120—160	1,07	—
Mukdenkohle .....	61,0	75,0	14,0	208	1,06	2—2,5
Brassertkohle .....	8,5	84,7	76,2	—	—	—

\*) Fließ- und Tropfpunkt.

die Farbe des Harzes dunkler, und sein Volumen schwindet; noch ältere Harze können mikroskopisch als dunkler, braunschwarzer, schwammiger oder körniger Rückstand erkannt werden. Bei noch höherem Alter sind die Harze unter dem Mikroskop als feine, pulverige, schwarze Schuppen sichtbar.

Aus Tabelle 1 ersieht man, daß der Kohlenstoffgehalt der fossilen Harze mit dem Alter zunimmt, während entsprechend der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff sinkt. Ferner zeigt Tabelle 2, die auch einige Angaben über die Dichte und Härte der Harze enthält, daß man bisweilen die steigende Polymerisation der Harze an Hand des Anstieges der Schmelzpunkte und gleichzeitigen Fallens der Säure- und Verseifungszahlen erkennen kann, während die Höhe der spezifischen Gewichte durch diese Wandlungen kaum berührt wird.

Das von einander sehr verschiedene Verhalten der fossilen Harze organischen Lösungsmitteln gegenüber wurde bereits erwähnt. In Wasser sind sie unlöslich und werden davon, wie auch von verdünnten Säuren kaum angegriffen, durch wäßrige Alkalien dagegen sofort verseift. Solange die Kohlenharze auf ihrer Wanderung zum Graphit noch ungesättigte Verbindungen enthalten, neigen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Aufnahme von Sauerstoff. Bei der Urverkokung besteht ein Teil der hauptsächlich aus höheren Homologen der Carbonsäure sich aufbauenden Phenole aus unzersetzten Harzen, die sich freilich zum andern Teil auch unter Bildung von Phenolen, aromatischen und ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen zersetzen. *Franz Fischer* und *Gluud* (26) konnten bei der Aufarbeitung eines Urteers durch Destillation mit überhitztem Dampf 10% neutrale Harze unter den Kohlenwasserstoffen und ebenfalls 10% des Teers an sauren Harzen bei den Phenolen nachweisen. Bei der Verkokung bewirken die Harze der Steinkohle eine Zunahme der flüchtigen Bestandteile und u. U., daß der zurückbleibende Koks zwar aufgebläht, aber wenig geschmolzen ist, da die Harzpolymeren bei zu niedriger Temperatur schmelzen und sich dabei zersetzen, so daß sie die entgaste Kohle nicht verkitten können. Entsprechend der schon erwähnten Verwandtschaft mancher Harze mit dem Reten bewirken nach *Stadnikoff* (27) die Höhe der Reaktionstemperatur von 400–450° bei dem *Bergius*-Verfahren der Hydrierung eine Zersetzung der Harze unter Bildung ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe, und der hohe Druck von 150 at, daß der Wasserstoff unter Bildung von z. B. Tetralin, Dekalin usw. angelagert wird.

Während ein großer Teil fossiler Harze wie der Bernstein und das Harz der Mukden- und Borneokohle im ultraviolettten Licht der Quarzglaslampe schön blau aufleuchtet, so daß man die Verteilung der Harze in der Kohle gut erkennt, geben andere z. B. das von *Hoffmann* und *Kirchberg* (28) beschriebene Harz der carbonischen Brassertkohle keine Fluoreszenz. Vielleicht handelt es sich dabei um einen mit der Alterung des Harzes verknüpften Rückgang dieser Lichterscheinung. In Verbindung mit der Capillaranalyse haben *Hasenknopf*, *Fuchs* und *Gothan* nach dem Vorgang von *E. Stock* (29) solche Untersuchungen durch Photographieren der Fluoreszenzerscheinung verbessert, so daß man auch kleine Harzmengen danach bequem und sicher identifizieren kann.

Die für rezente Harze kennzeichnende optische Aktivität ist bei den fossilen Harzen nur schwach vertreten, so daß *Wienhaus* (30) geradezu sagt, die Erscheinung der optischen Aktivität nehme mit der Alterung ab, da durch die Fossilisation die empfindlichsten Bestandteile der rezenten Harzsäuren besonders verändert werden. In diesem Zusammenhang interessiert eine Arbeit von *Zelinsky* und *Semiganowsky* (31), die bei der primären

Zersetzung optisch inaktiver Harzsäuren mittels Aluminiumchlorid rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe erhalten haben. Aus der Tatsache, daß aus Harzsäuren Erdölkohlenwasserstoffegewinnbar sind, die wesentliche Mengen von Aromaten enthalten, folgern sie, daß an den erdölbildenden Vorgängen auch Pflanzenharze beteiligt sind.

Wohl die meisten Forscher, die sich mit fossilen Harzen befaßt haben, nehmen mit *Vollmann* (32) an, daß die Harze sich von amorphen homogenen Stoffen wie Glas dadurch unterscheiden, daß sie aus dem kolloiden Größenbereich angehörenden Bausteinen bestehen und Gele darstellen.

So zeigt gemäß Abb. 5 ( $V = 375$ ) das von mir untersuchte Harz der Mukdenkohle trotz glasklarer Durchsichtigkeit im auffallenden Licht eine an die Oberfläche geronnener Milch oder an Gänsehaut erinnernde Struktur. Auch sein glasiger bis muscheliger Bruch steht dieser Auffassung der Harze als Gele nicht entgegen; sie gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man daran denkt, daß der Anfangszustand der Harze bei ihrer Weiterbildung zum festen Gel der einer Pflanzenmilch gewesen ist. Ähnliche Gerinnungsstrukturen zeigten auch der völlig durchsichtige sowie der undurchsichtige Bernstein, wie aus den Abb. 6 und 7 ( $V = 375$ ) hervorgeht; bei der letzten sieht man außer der Kolloidstruktur auch die von der Harzmasse absorbierten, wahrscheinlich humosen Stoffe, die diesen Bernstein undurchsichtig erscheinen lassen.

Bei der Durchröntgenung reiner Harzstücke lassen sich kaum irgendwelche Abschattungen erkennen, dagegen liefert das Interferenzverfahren nach *Mahadevan* (33) im Röntgenbild den Beweis, daß die Unterschiede zwischen rezenten und fossilen Harzen bisweilen

nur gering sind, was wohl mit der strukturellen Ähnlichkeit der Harzkomponenten zusammenhängt. Ferner vertragen solche Röntgeninterferenzbilder bei manchen Harzen die Anzeichen beginnender Kristallisation.

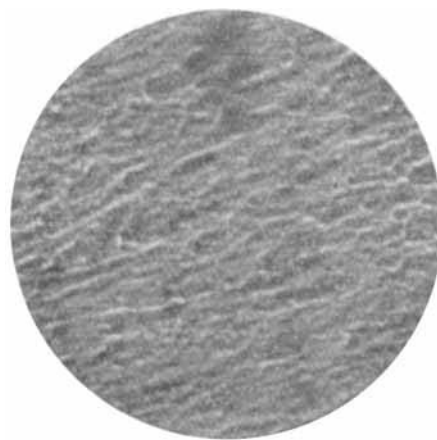


Abb. 5. Harz der Mukdenkohle.  $V = 375$ .

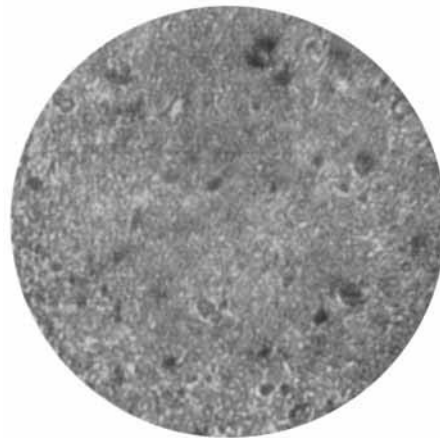


Abb. 6. Bernstein, durchsichtig.  $V = 375$ .

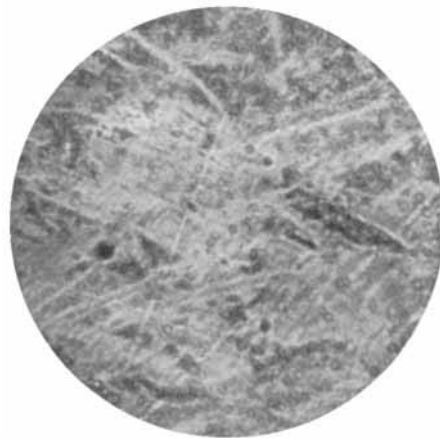


Abb. 7. Bernstein, undurchsichtig.  $V = 375$ .

Wie *Iwasaki* (34) machen auch andere Autoren, die fossile Harze mikroskopisch untersucht haben, darauf aufmerksam, daß die den Harzkörper umgebende Steinkohle Fusit darstellt, bzw. daß dieser in dem Harz in Form kleiner Bruchstücke harzfrei und mit harzgefüllten Zellen vorkommt. Während ferner die mehr oder minder gleichmäßige Verteilung des „Bitumenharzes“ in der Kohle keineswegs befremdet, hat man sich hier und da Gedanken darüber gemacht, ob die in Form kleiner oder größerer Stücke, oder als Harzadern oder -schnüre eingeschlossenen „Retinite“ autochthoner oder allochthoner Herkunft sind, wann die Erhärtung des Harzes, ob vor oder während der Inkohlung, vor sich gegangen ist u. dgl. mehr. Darauf sowie auf die etwaige Anwendung der Steinkohlenharze für technische Zwecke kann hier nicht eingegangen werden, doch sei zum Schluß die erwähnte Fusitfrage kurz gestreift.

Abb. 8 stellt einen Harzeinschluß der Mukdenkohle mit seiner Umgebung dar, die sich trotz der geringen Vergrößerung unzweifelhaft als Fusit erweist. Ich nehme an, daß die Ausbildung des Fusits in diesem Falle mit dem Harze selbst in ursächlichem Zusammenhang steht. Vielleicht hat die Durchdringung mit Harz oder die Entweichung flüchtiger Bestandteile aus dem Harz die das Harz umgebende bzw. in sie eingehüllte, zur Kohle werdende Pflanzenmasse einen von dem normalen abweichenden

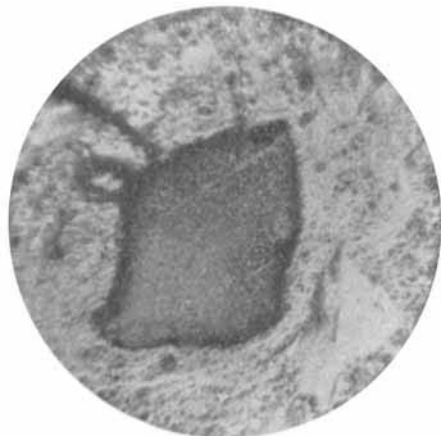


Abb. 8. Harzeinschluß der Mukdenkohle.  
V = 12.

Weg der Inkohlung machen lassen. Für diese Ansicht finden *Hoffmann* und *Kirchberg* (35) bei der Untersuchung des Harzes der Braunkohle keinerlei Anhalt. *Jurasky* (36) bemerkt, daß der Fusit der Steinkohle wie der der Braunkohle hauptsächlich aus Gymnospermenholz hervorgegangen sei, und daß auch hier die Gymnospermenhölzer wahrscheinlich durch ihren Harzgehalt länger als andere Materialien von der Zersetzung verschont geblieben seien bis zu dem Zeitpunkt, in welchem es zur Fusitbildung kam, über die auch heute noch keine Übereinstimmung unter den Autoren herrscht. Dagegen darf man auf Grund des Gymnospermenholzcharakters des Fusits und dessen Nachbarschaft mit dem Harz annehmen, daß ein wesentlicher Teil der Harze der Steinkohlen den Cordaiten der Steinkohlenflora entstammt.

#### Zusammenfassung.

Die Harze, die zu den Bitumenanteilen der jüngeren und älteren Steinkohlen zu zählen sind, verraten durch gelbe bis braune Farbe ihre Gegenwart, wobei „Schlieren“ darauf hinweisen, daß wir es auch bei den fossilen Harzen nicht mit einfachen Verbindungen zu tun haben, vielmehr mit hochmolekularen Estern, deren Verwandtschaft mit

den Fetten, Wachsen und Terpenen nahe liegt. Sie neigen schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Sauerstoffaufnahme und üben einen unverkennbaren Einfluß auf die Koks- und Teerbildung sowie auf die Hydrierung aus. Ihre mittlere Zusammensetzung entspricht ungefähr einem Gehalt von 81,7% C, 8,6% H und 9,7% O; Stickstoff scheinen fossile Harze im allgemeinen nicht zu enthalten, während bisweilen ein geringer Gehalt an Schwefel nachgewiesen worden ist. Im ultravioletten Licht der Quarzglasanalysenlampe leuchten die Harze mancher Steinkohlen im bläulichen Fluoreszenzlicht schön auf, so daß man ihre Verteilung in der Kohle gut erkennt.

Die die Harzeinschlüsse der Kohle umgebende Grundmasse ist oft Faserkohle, Fusit, dessen Entstehung in diesem Falle vielleicht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Harzgehalt steht. Das Gefüge des Steinkohlenharzes selbst weist oft wie auch das des Bernstein Gerinnungsstruktur auf, ein Zeichen dafür, daß man diese Harze als verfestigte Gele im Sinne des Wortes aufzufassen hat.

[A. 99.]

#### Literatur.

- (1) *Gresley*, Fuel Sci. Pract. 1, 29 [1922]; *Lomax*, Trans. Eng. Inst. 42 [1911/12] T. 1; *White*, U. S. Geol. Surv. Profess. Paper 85 E, 65 [1914]; Fuel Sci. Pract. 3, 295 [1924]; *Thiessen*, Cooperative Min. Series Bulletin 33, Illinois State, Geol. Surv. 58 [1930]; *Cady*, Proc. Illinois Min. Inst. 1933. — (2) *Winter*, Glückauf 49, 1406 [1913], 66, 1405 [1929]; *Stach*, Kohlenpetrographisches Praktikum, Berlin 1928, S. 92, 93, 141; *Hoffmann* und *Kirchberg*, Brennstoff-Chem. 11, 389 [1930]. — (3) *Cady*, l. c. S. 6, 10. — (4) *Thiessen*, l. c. S. 77. — (5) *Stach*, l. c. S. 141. — (6) *Aschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2944 [1922]; Chemiker-Ztg. 48, 149 [1924]. — (7) *Raschig*, diese Ztschr. 25, 1946 [1912]. — (8) *Herzog* und *Kreidl*, ebenda 35, 465, 641 [1922]. — (9) *Pollak* und *Riesenfeld*, ebenda 43, 129 [1930]. — (10) *Blumfeldt*, Chemiker-Ztg. 53, 493 [1929]. — (11) *Wigginton*, Fuel Sci. Pract. 5, 476 [1926]. — (12) *Pollak* und *Riesenfeld*, l. c. — (13) *Steinbrecher*, Brennstoff-Chem. 12, 163 [1931]. — (14) *Fuchs*, Die Chemie der Kohle, Berlin 1931, S. 308. — (15) *Winter*, Mönnig, Free, Glückauf 71, 389 [1935]. — (16) *Franz Fischer* und *Schrader*, Brennstoff-Chem. 2, 37, 213, 237, 299 [1921]; 3, 65 [1922]. — (17) *Steinbrecher*, Braunkohlenarch. 1926, 40; Braunkohle 25, 395 [1926]. — (18) *Stadnikoff*, Die Chemie der Kohle, Stuttgart 1931, S. 140. — (19) *White*, l. c. — (20) *Leves*, The carbonisation of coal, London 1912, S. 11; Fuel Sci. Pract. 5, 476 [1926]. — (21) *Steinbrecher*, Braunkohle 25, 395 [1926]. — (22) *Evans*, New Zealand J. Sci. Technol. 9, 339 [1928]; 10, 177 [1928]. — (23) *Müller-Neuglück*, diese Ztschr. 46, 751, 792 [1933]. — (24) *Wigginton*, Fuel Sci. Pract. 5, 476 [1926]. — (25) *Dondorff*, Muck, Die Chemie der Kohle, 1916, S. 95. — (26) *Franz Fischer* und *Gluud*, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 3, 46 [1918]. — (27) *Stadnikoff*, l. c. S. 295. — (28) *Hoffmann* und *Kirchberg*, l. c. S. 390. — (29) *Hasenkopf*, *Fuchs* und *Gothan*, Braunkohle 32, 309, 326 [1933]; *Wolff*, Die natürlichen Harze, Berlin 1928, S. 326. — (30) *Wienhaus*, vgl. 23, S. 753. — (31) *Zelinsky* und *Semiganowsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2202 [1929]. — (32) *Vollmann*, Kolloidchem. Technologie, 1926, S. 374; vgl. a. *Wolff*, l. c. S. 47. — (33) *Mahadevan*, Chem. Ztrbl. 1931, I, 368. — (34) *Iwasaki*, Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ. 8, 99 [1928]. — (35) *Hoffmann* und *Kirchberg*, l. c. — (36) *Jurasky*, Brennstoff-Chem. 12, 161 [1931].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Gesellschaft f. Braunkohlen- u. Mineralölforschung.

Hauptversammlung in der Technischen Hochschule,  
Berlin, am 28. Juni 1935.

Vorsitzender: Dr. de la Sauce.

Nach einleitenden Worten des Vorsitzenden sowie nach einer kurzen Ansprache des Rektors der Technischen Hochschule über die Bedeutung der wissenschaftlichen Forschung im neuen Reich berichtet

Prof. Dr. Potonié: über „Die praktische Bedeutung der Mikropaläontologie für die Horizontierung von Kohlenflözen und bei Erdölbohrungen.“

Mit Unterstützung der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der T. H. Berlin wurden unter der Leitung des Vortr. drei größere Arbeiten durchgeführt, nämlich

1. eine Untersuchung der eoänen Braunkohle des Geiseltals,
2. der mioänen Braunkohle der niederrheinischen Bucht und
3. der plioänen Braunkohle von Dettingen a. M.