

IV. Daß für die Krafterzeugung die Verwendung des Gases unter Dampfkesseln nicht in Frage kommt, vielmehr infolge der Verluste (des Wirkungsgrades) der vorgeschalteten Vergasungsanlage einen Mehrverbrauch an Kohle zur Folge hat, brauche ich in diesem Kreise nicht zu erörtern. Die Notwendigkeit, bei den Plänen für große Gaskraftwerke auch Gaskraftmaschinen von großer Einheitsleistung zu schaffen, die in ihren Anlage-, Unterhaltungs- und Bedienungskosten der Dampfturbine nicht zu sehr nachstehen, liegt daher auf der Hand. Gaskolbenmaschinen erfüllen diese Bedingungen nicht in jeder Beziehung. Im übrigen kommen sie wegen der starken Veränderung ihres Wirkungsgrades bei wechselnder Belastung nur für die Grundbelastungen der Kraftwerke in Frage. Nachdem es daher dem bekannten Ingenieur Holzwarth im Zusammenhang mit der Firma Thyßen in Mülheim (Ruhr) gelungen war, an einer größeren Versuchsturbine die Durchführbarkeit der von ihm erdachten Bauart nachzuweisen, hat die Eisenbahnverwaltung sich zur Aufgabe gesetzt, sich in der Gasturbine eine für ihre Kraftwerke geeignete Großgasmaschine zu schaffen. Als Vorstufe hierzu ist die Aufstellung der oben erwähnten Gasturbine in Muldenstein geplant; sie wird eine den dort vorhandenen Dampfturbinen entsprechende Leistung, nämlich 3300 bis 3500 KW, erhalten. Eine dem Gasbedarf der Dampfturbinen entsprechende Zahl von Dampfkesseln wird für Gasfeuerung eingerichtet werden. Unter ihnen soll vor Inbetriebnahme der Gasturbine das Gas zwecks Erprobung der Großvergaseranlage verwandt werden. Außerdem wird es hierdurch möglich sein, bei Betriebsunterbrechungen der Gasturbine, die bei einer Neuausführung nie zu vermeiden sind, eine Rückwirkung dieser Unterbrechung auf die Vergaseranlage zu umgehen.

Die soeben geschilderte Versuchsanlage in Muldenstein wird von grundlegender Bedeutung werden nicht nur für den Bau von Bahnkraftwerken, sondern ganz allgemein für die Verwertung der Braunkohlen. Dies und die Beziehung zu den eigenen Arbeitsgebieten ist von gewissen Industriekreisen erkannt, und es schweben Verhandlungen über die Beteiligung an der zunächst weiter zu bearbeitenden Aufgabe der Vergasung der Rohbraunkohle. Es wäre aber durchaus erwünscht, wenn nicht nur ein einzelner Konzern, sondern die Allgemeinheit der Braunkohlenindustrie ihr Interesse bekunden und etwa durch Beteiligung an den Kosten sich das Recht erwerben würde, in der Versuchsanlage durch einen von ihr anerkannten oder aus ihren Angehörigen bestellten Sachverständigen-Ausschuß die Arbeitsbedingungen bei der Vergasung der Rohbraunkohlen verschiedener Herkunft zu untersuchen. Ein derartiges Vorgehen würde zweifellos überaus segensreich für die weitere Entwicklung sein.

Über Montanwachs.

Von Dr. K. Bube, Halle a. S.¹⁾

Montanwachs, Rohmontanwachs oder Bitumen ist ein braunschwarzes, sprödes, muschelrig brechendes Erzeugnis aus Braunkohle, das in Mengen von z. Z. 8—9000 t im Jahr, vorwiegend in Mitteldeutschland, durch Extraktion gewonnen wird. Kohle, Lösungsmittel und Dampf gehören zur Erzeugung. Letzteren liefert die extrahierte Kohle, die äußerlich nach der Extraktion nicht anders erscheint als vorher. Obwohl ein Roherzeugnis aus Kohle, ist es sauber zu handhaben, klebt nicht, riecht kalt nicht, geschmolzen mild, weihrauchähnlich. Die Fabrikation ist, abgesehen von der noch nicht überwundenen Staubplage, vergleichsweise sauber.

¹⁾ Vortrag, gehalten am 21. Juni 1920 auf der 7. Mitgliederversammlung in Stedten bei Oberröblingen.

Das Montanwachs gehört zu den Stoffen mit großen Molekülen, ist also chemisch empfindlich. Daß dieses interessante Material bisher wenig wissenschaftliche Beachtung gefunden hat, mag daran liegen, daß man es mit den Paraffinen zu nahe in Beziehung gebracht hat, daß verharzte Erzeugnisse nicht sonderlich lockten, daß es nicht in die Richtung der synthetischen Benzolchemie paßte. Aber vielleicht reizt künftig die Tatsache zu näherer wissenschaftlicher Beschäftigung mit dem Montanwachs, daß der Grundgedanke bei der Extraktion verwirklicht ist: was in der Kohle noch erhalten ist, schonend zu gewinnen; nicht die chemisch zu verwertenden Kohlenbestandteile erst weitgehend durch Feuer zu zerstören, wie bei der Kokerei, Schwelerei, Leuchtgasbereitung, um sie dann kunstvoll wieder aufzubauen.

Die technische Braunkohlenextraktion begann mit der Verarbeitung nicht aufbereiteter grubenfeuchter Kohle mit Benzol oder Benzin, was technisch erfolglos blieb. Sie wurde erfolgreich, als man die Kohle trocknete, den Staub absiebte und Knorpel auszog, die groß genug sind, daß sie vom Lösungsmittel behindert ist, glatt durch entsprechende Füllhöhen hindurchzufließen. Nach diesem Verfahren wurde bisher der größte Teil des Montanwachses hergestellt. Der Vorschlag, grubenfeuchte Kohle mit Alkohol vorzutrocknen und dann mit Benzin zu extrahieren, gewann kein Leben. Nach einem neueren Patent der A. Riebeck'schen Montanwerke (DRP. 305349) extrahiert man vorgetrocknete Kohle mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol.

Die Extraktion staubförmiger Kohle bleibt als noch ungelöste Aufgabe.

Die Extraktion mit Benzol unter hohem Druck, meist kurz „Druckextraktion“ genannt, ist vom Kohlenforschungsinstitut Mülheim als lohnende Aufgabe hingestellt worden. Die Technik hat der Anregung wohl nicht Folge geleistet.

Die Extraktionsapparate sind liegende oder stehende Kammern, die von oben nach unten oder umgekehrt, oder nach dem Soxhletprinzip vom Lösungsmittel durchflossen werden. Es tritt frei durch oder wird gepumpt, es läuft nur durch ein Element oder wird durch mehrere Elemente mit abgestuft erschöpfter Kohle geleitet.

Die Extraktlösung filtriert sich in der Kohle selbst oder sie wird in Filterpressen von Kohlenstaub befreit.

Allen Apparaten ist ein Kreislauf eigen: Lösungsmittel durchfließt die Kohle, die dabei entstehende Lösung von Montanwachs wird in einem Verdampfer mit Schlangenbeheizung erhitzt, das Montanwachs bleibt im Verdampfer, das nach dem Kühler entweichende Lösungsmittel wird dort verflüssigt und durchläuft von neuem den gleichen Kreislauf, bis die Kohle erschöpft ist. Im Verdampfer häuft sich das Montanwachs in geschmolzenem Zustand an, bis man nach entsprechender Anreicherung den Extraktzulauf abstellt, das Lösungsmittel abdestilliert und nun flüssiges, fertiges Montanwachs in Kühlpfannen ausfließen läßt.

Die erschöpfte Kohle ist schwammartig mit Lösungsmittel vollgesaugt. Durch Einblasen von direktem Dampf verflüchtigt man das Lösungsmittel, schlägt dieses neben Kondenswasser im Kühler nieder und läßt es nach Abscheidung des Wassers wieder in den Kreislauf eintreten.

Die erschöpfte Kohle verläßt den Apparat zwar ärmer an Bitumen, das nahezu 10000 Kal. Heizwert hat, dafür aber trockner als Rohkohle und damit von höherem Heizwert als solche. Liegt z. B. Rohkohle von 50 % Wasser und 2700 Kal. u. Hw. vor, werden 6 % Montanwachs, bezogen auf Kohle von 50 % Wasser, ausgezogen, und verläßt Kohle von 25 % Wasser die Kammer, so ergibt sich:

Rohkohle	2700 Kal. u. Hw. und 50 % Wasser = Trockenkohle	von 6000 Kal.,
	ab ca. 6 kg Montanwachs	0,06 · 10000 600 „
	extrahierte Trockenkohle	von 5400 Kal.

$\times \frac{100}{94} = 5740$ Kal., die in Form von Kohle mit 25 % Wasser 4150 Kal. u. Hw. aufweist. Es findet also eine Veredelung der Kohle statt. Leider hat man sich noch zu wenig bemüht, für diese kleinknorpelige Kohle besonders geeignete Feuerungen überall einzuführen. Wie man auch die Stufenverdampfung und zweckentsprechende Vorwärmung in der Bitumenfabrikation noch nicht einführt.

Bis zum Krieg dienten nur Benzol und Benzin als Lösungsmittel. Die Not brachte Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen zu Ehren, doch verhinderten der Preis und die Tatsache, daß etwa doppeltes spez. Gewicht und Molekulargewicht die Verluste in flüssigem und gasförmigem Zustande erhöhten, ihre Einführung.

Mit Alkohol führte ich ein wasserlösliches Lösungsmittel in die Extraktion ein und war dabei gezwungen, Rektifizierkolonnen den Apparaten anzugliedern, wobei die Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma mit Versuchsapparaten an Hand ging. Kann bei Benzol das Ausdämpfkondenswasser, das nur $\frac{1}{10}$ % Benzol enthält, davonlaufen, so muß es hier, seines Alkoholgehalts halber, über eine Kolonne laufen, die nahezu wasserfreien Alkohol in den Kreislauf zurückgibt. Daß auf dem gleichen Wege der Kohle von 15—20 % entzogenes Wasser ausgeschieden wird, sei erwähnt.

Das praktische Ergebnis, wie es sich z. Z. in Bitumenfabrik Stedten der A. Riebeck'schen Montanwerke ergibt, ist etwa folgendes: Jede Kammer wird mit 12 hl Trockenknorpeln gleich rund 1000 kg wasserhaltiger Braunkohle gefüllt. Diese ist vorgebrochen, in Röhrentrommeltrocknern auf 15—20 % Wasser vorgetrocknet und vom Staub durch Absieben befreit, so daß Knorpel von 2 bis 10 mm Größe vorliegen. Sie wiegt weniger, denn statt 45 % Trockenkohle und 55 % Wasser hat sie etwa 85 % Trockenkohle und 15 % Wasser, liegt dafür aber dichter, so daß die Füllung etwa entspricht:

500 kg Trockenkohle = 600 kg Kohle rd. 15 % Wasser = 1000 kg Rohkohle rund 50 % Wasser. Die Kammer lieferte nach dem Benzolverfahren rund 35 bis 40 kg Bitumen; nach dem Benzol-Alkoholverfahren liefert sie 40 bis 50 kg Bitumen. Täglich werden rund 250 t Kohle (Rohkohle in Form von getrockneten Knorpeln) extrahiert und rund 10 t Bitumen hergestellt.

Die Ausbeute schwankt je nach Güte der Kohle, nach geordnetem Zusammenspiel von Dampf-, Strom- und Kühlwasserversorgung und je nachdem die Exerziten in der Fabrik klappen. Die Ansprüche an die Bedienung sind beim Benzol-Alkoholverfahren etwas höher als beim Benzolverfahren. Es gibt im ganzen rund 25 % Ausbeute mehr, doch sind auch im Großbetrieb bisweilen Werte von über 50 % Mehrausbeute erreicht worden.

Praktische Gesichtspunkte verlangen gelegentlich, mit den vorhandenen Apparaten die Hauptmenge des Bitumens unter Verzicht auf die nur langsamer extrahierbaren Restmengen schnell auszuziehen, ohne Rücksicht auf größtmögliche Ausbeute, bezogen auf die Gewichtseinheit Kohle. Diesem Anspruch genügt das Verfahren, da es erlaubt, größere Kammerzahlen in der Zeiteinheit zu erreichen.

Bei welchem Prozentgehalt an Bitumen Braunkohle noch extraktionswürdig ist, hängt von den Preisverhältnissen für Bitumen, Kohle und Lösungsmitteln, von der Belastung und dem Buchwert der Anlage ab. Wir extrahieren z. Z. Kohle von 10 % Bitumen (15 % Wasser) nutzbringend, haben uns mit 8 % begnügen müssen und sehen zwölf- und mehr prozentige gern.

Unter anderen Zeitverhältnissen hätte man die folgenden Auffassungen als Arbeitshypothese früher zur Erörterung gestellt, wodurch möglicherweise manche Kriegsarbeit über Extraktion von Braunkohle beeinflusst worden wäre.

Was ist Braunkohle, insbesondere extraktionswürdige bituminöse Kohle? Man könnte auch schwelwürdige sagen, denn Schwelwürdigkeit und Extrahierbarkeit sind verwandte Eigenschaften.

Pyropissit als kompakt anstehende, abbauwürdige elfenbeinfarbene, „weiße“ Braunkohle mit bis zu 60 % in Benzol löslichen Bestandteilen gewinnt man z. Z. nicht mehr, man verweist sie in vergangene Zeit, wiewohl eine Begründung dafür, daß Pyropissitlager nicht mehr vorhanden sind, nur darin zu finden sein dürfte, daß in den letzten Jahrzehnten solche nicht angeschnitten wurden. Brüche, an deren Wänden man noch 10 handtellergroße elfenbeinfarbene Einsprengungen gleichzeitig sehen kann, gibt es noch; deren Umgebung ist meist noch erfreulich bitumenhaltig. Helle Bänder in den Tagebauen haben wohl 20 % Bitumen, doch sind dann darüber- und darunterliegende Schichten dunkler und bitumenärmer, so daß der ganze Stoß selten mehr als durchschnittlich 12 % Bitumen aufweist.

Man findet nicht sehr selten bernsteingelbe Harzbrocken von bis zu 1 cm Größe, und Kohle mit vielen rötlichen oder gelben Harzbrocken von 1 bis 2 cm Größe wird öfters gewonnen.

Hellbraune Farbe ist bei sand- und tonfreier Kohle ein Anzeichen für hohen Bitumengehalt, doch kann auch dunkle Kohle gut sein. Besonders bei grubenfeuchter Kohle kann nur die Analyse entscheiden.

Nach Entstehung sind Braunkohlen fossilisierte Pflanzen- und Tierreste, die ihre Herkunft aus organisierter, gewachsener Substanz makroskopisch oder mikroskopisch noch erkennen lassen. In Kleins Handbuch bei Potonié und Erdmann findet man „ganze fossilisierte Wälder“, „Algen“, „Pollenkörner“, „Abdrücke von Insekten, Crustaceen, Fischen“ erwähnt. Die Geologen führen als Oligocänreste tierische Individuen an, bei deren chemischer Aufarbeitung sich fettige, wachsartige, harzartige Reste erwarten lassen, daneben Pflanzenarten, deren Epidermisbeschaffenheit, Blüten und Samen auf reichliche Einlagerung von Harzen und demnach auf bitumenreiche Überreste schließen lassen. Genannt seien Spinnen, Haifische, Mollusken, das „schweinsartige“ Braunkohlentier Anthocotarium, Seekühe, allgemeine Huftiere, Palmen, Magnolien, Cinnamonum, Laurus, Taxodium, Quercus, Pinus.

Es gehört wohl im ersten Augenblick einiger Mut dazu, sich vorzustellen, daß die Braunkohlenreste ihre Struktur als gewachsenes, überaus klein- und vielräumiges Zellsystem erhalten haben. Man sträubt sich, rein organischen Gebilden ein geologisches Lebensalter zuzugestehen, man sucht wohl unwillkürlich nach einem anorganischen Formträger, etwa wie im bituminösen Schiefer oder bei der Verkieselung. Da ein solcher aber fehlt, und man die mächtigen Ablagerungen rein organischer Reste doch greifbar vor sich hat, gewöhnt man sich leichter daran, und findet sich stufenweise damit ab, daß einmal mit erhaltener Tier- und Pflanzenform das chemische Material in seiner ursprünglichen Form erhalten blieb. Zum anderen, daß in der Konkurrenz der Materialien um die Lebensdauer die als die beständigen bekannten Harz- und Wachststoffe besonders wohlerhalten sind.

Diese beiden Gesichtspunkte müssen meines Erachtens bei der Beurteilung der Braunkohle als Extraktstoffe führendes Mittel als wesentlich erkannt werden. Man findet Stützen für solche Auffassung z. B. bei Potonié, der schreibt: „Die wenig vorgeschrittene Zersetzung der Tertiärkohle tut sich auch darin kund, daß die einzelnen, noch in ihrer Form erhaltenen Pflanzenreste meist noch nicht vollständig fossilisiert erscheinen.“ Und weiter: „Bei der oft so geringen Fossilisierung der Tertiärpflanzen kann es nicht wundernehmen, wenn in Braunkohle sogar noch Substanzen gleicher Art zu konstatieren sind wie in lebenden Pflanzen. Wurde doch sogar in tertiären Kaustobiolithen das namentlich unter Lichteinwirkung so leicht zersetzliche Chlorophyll gefunden. Weit weniger auffällig ist es, bei dem Vorhandensein von so vielem Lignit in der Braunkohle,

daß auch für Holzsubstanzen charakteristische Reaktionen mit Braunkohle möglich sind.“

Nicht eine formlose Humussubstanz liegt also vor, sondern die äußere Zellstruktur ist erhalten geblieben, man kann die kleinen komplizierten Bauelemente noch in ihrem morphologisch gesetzmäßigen Aufbau erkennen. So schreibt Erdmann: „Wird die Humussubstanz durch Behandlung mit Chemikalien gelöst, so tritt das Gefüge der Zellen bei der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen auch dann zutage, wenn die Kohle scheinbar strukturlos und homogen ist, wie die Pechkohle, oder wenn das Pflanzengewebe für das unbewaffnete Auge völlig mazeriert erscheint.“ Ob man sich auch noch Erinnerungen der inneren Zellhäute erhalten denken will, ist Geschmackssache, wohl auch insofern belanglos, als auch an lebenden Pflanzen die abgestorbenen Zellen sich immerhin soviel chemische und physikalische Struktur erhalten, daß sie die Flüssigkeitsbewegung regeln, worauf es hier im wesentlichen ankommt.

Es mag weiter erwähnt werden, daß Braunkohle kein Infiltrat ist, wie etwa ein ölhaltiger Sand, kein gleichgültiger Träger, dessen Elemente nachträglich äußerlich mit Öl umhüllt worden sind, so daß er durch Benzol oder Benzin leicht aus- und abgespült werden könnte. Ich möchte darauf hinweisen, daß an ein Extraktionsmittel für Braunkohle Anforderungen gestellt werden müssen, die die bisher üblichen schlechthin nicht erfüllen konnten.

Wenn Potonié schreibt, daß „Holz nur dann in größerem Maßstab erhaltungsfähig ist, wenn es die Zersetzung verlangsamende Bestandteile enthält, wie Harz“, so ist eine Schutzwirkung wohl nur bei umhüllender Imprägnierung zu erwarten. Denn welche Aussicht auf Erhaltung als solcher hätte ein fossiler Baum, bei dem einzelne Zellen zwar harzgeschützt, bei dem andere benachbarte aber ungeschützt der Zersetzung ausgesetzt wären?

Die Verteilung der Extraktstoffe ist von Natur aus sehr fein. Die Botaniker stellen Öl in Chlorophyllkörnern, Harz im Intercellularen, fettartige Substanzen, Talg, Wachs als Körner im Cytoplasma, also als Teile des feinsten Bauelemente der Pflanzen fest. Erinnerung man sich dazu, wie eigenwillig sich Harzkörnchen und Fettröpfchen jeder Berührung mit Agentien entziehen, so muß man sich wohl vorstellen, daß sich diese Bitumenteilchen auch heute noch isoliert erhalten, daß sie sich im Schutze fossilisierter Lamellen sicher fühlen vor Angriff ihnen unsympathischer Lösungsmittel. Auch der chemische Charakter der Extraktstoffe verlangt mehr als Benzin und Benzol leisten können. Denn neben den genannten liegen Huminstoffe vor, und zwar neben benzollöslichen auch nur in Alkohol lösliche. Als Bitumenstoffe seien genannt Montansäure, Montanon, Behensäure, Arachinsäure, es kommen wohl auch Ligninsäure, Vasculose, Lignocellulose, Mellaninsäure in Betracht.

Für die Extraktion sind aber auch die nicht extrahierbaren Stoffe der Braunkohle wichtig. Da ist ein nicht lösliches Skelett und darin bei grubenfeuchter Kohle etwa 50%, bei üblicherweise vorgetrockneter Kohle 15 bis 20% Wasser als wesentlicher Bestandteil, der in Benzol und Benzin nicht löslich ist. Obschon flüssig, trägt es, wie bei der lebenden Pflanze, maßgeblich zur Struktur und Festigkeit der Braunkohle bei. Feinste Verteilung, extreme Oberflächenentwicklung lösen extreme Oberflächenkräfte bei ihm aus.

So wenig man z. B. aus Rohkohle mit 55% Wasser durch stärkste Drucke Wasser herauspressen kann, wie etwa aus einem Schwamme, so wenig leicht läßt es sich von Benzol oder Benzin fortspülen. Dies, ohne daß bisher ein experimenteller Beweis dafür erbracht ist, daß das Wasser ganz oder teilweise, ähnlich wie Kristallwasser, „chemisch“ gebunden wäre. Es sitzt in Form kapillar aufgesaugter Fäden und im Zustande oberflächlicher Adsorption in den Hohlräumen.

Nun muß man annehmen, daß in den Kapillaren auch hier und da Wachs- und Harzkörnchen sitzen, daß da und dort die Wasserfäden unterbrochen sind, daß Kapillaren verstopft sind. Bitumenbildner, Wasser, Celluloseabkömmlinge werden ein Durcheinander von benzollöslichen, benzolunlöslichen, von spritlöslichen aber nicht benzollöslichen Stoffen bilden und man wird sich fragen müssen, welche spezifische Wirkung die von mir angewandten Gemische von Benzol und Alkohol und von Benzol und Azetonölen ausüben in quantitativer, chemischer, osmotischer und oberflächenenergetischer Hinsicht.

Benzol gab	8%	Benzol-Alkohol gab	12%	=	150%	}	aus Kohle von	
" "	7,3%	" "	11,4%	=	156%			15% Wasser.
" "	8,8%	" "	9,9%	=	146%			

Wenn obige Vorstellungen über die Verlagerung unlöslicher und löslicher Stoffe richtig sind, so muß aufeinanderfolgende Extraktion mit Benzol und Alkohol stufenweise wechselnde Extraktmengen geben. Im Gräfe-Einsatz nacheinander je 5 Stunden erschöpfend extrahiert, gab Kohle ab:

- | | | | | | |
|--------------|-----------|------|---|-------|--------------------|
| 1. mit Sprit | | 5,3% | = | 31,5% | vom Gesamtextrakt, |
| 2. " Benzol | | 8,0% | = | 47,6% | " " |
| 3. " Sprit | | 2,2% | = | 13,1% | " " |
| 3. " Benzol | | 1,3% | = | 7,8% | " " |

zusammen 16,8% = 100% (bez. auf wasserfreie Kohle).

Die Analyse des ersten Spritextraktes und des ersten Benzolextraktes zeigt chemisch verschiedene Körper.

	1. Spritextrakt	1. Benzolextrakt
Säurezahl	84	30,8
Ätherzahl	22,4	61,6
Verseifungszahl	106,4	92,4
Löslich in Äther	33%	13%
Schmelzpunkt	77,4%	85,2%

Hätte der Alkohol nur eine oberflächliche Entwässerung zu vollziehen gehabt und dann die spritlöslichen Stoffe weglösen können, so wäre ihm in fünf Stunden Gelegenheit genug geboten gewesen. Er nahm nur 31,5% fort, und erst nachdem Benzol den Rest des Spritlöslichen freigelegt hatte, gingen weitere 13,1% in den 2. Spritextrakt. Ähnlich legte die 1. Spritextraktion nur 47,6% Benzollösliches frei, erst nach der 2. Spritextraktion waren weitere 7,8% Benzol-lösliche zugänglich gemacht. Man braucht nun technisch nicht in dieser Aufeinanderfolge zu arbeiten, da das Gemisch zum gleichen Erfolge führte.

Daß die Spritbehandlung auch nicht in Benzol lösliche Stoffe löst, erwies sich folgendermaßen:

Ein Spritextrakt mit Benzol extrahiert gab 71% ab. Der Rest von 29% gab nun an Sprit 15% ab, während 14% durch die wiederholte Behandlung unlöslich geworden waren.

Der Alkohol mag, ähnlich wie er bei lebenden Pflanzen ätzt, löst, Gewebe zerstört, Eiweiß fällt, Wasser entzieht, auf die toten Zellen der Braunkohle einwirken.

Man braucht die Finger nur kurze Zeit in ein warmes Gemisch von Benzol und Alkohol zu halten, um eine bedeutende Schrumpfung der Haut zu beobachten und sich eine Vorstellung von der Art seiner Einwirkung machen zu können.

Umgekehrt tritt dort, wo wasserundurchlässige Lamellen vorhanden sind, die aber Alkohol durchlassen, Quellung ein, indem sich die Alkohol-Wassermischung verdünnen will. Kohle, in zwei Röhren mit Benzol bzw. mit Benzol-Alkohol übergossen, wuchs im ersten Fall langsam um 4 bis 6%, im zweiten

Fall schnell um 8%. Im ersten Fall ließ sie sich leicht aus dem Rohr entfernen, im zweiten Fall saß sie — prall an die Wand gepreßt — im Rohr fest. Es traten also Begleiterscheinungen der Osmose auf, die die früher entwickelte Anschauung, daß noch osmotisch wirksame Membranen in der Braunkohle vorhanden sind, wahrscheinlich machen. Das wirft auch ein Schlaglicht auf die Tatsache, daß sich abgetropfte Braunkohle nicht, Torf nur beschränkt durch Pressung entwässern läßt.

Dringt Benzol allein in die Kohle ein, so füllen sich die Kapillaren entsprechend ihrer Oberflächenspannung mit Benzol; wo etwas Lösliches freiliegt, wird es gelöst. Dann ist Ruhe. Aus dem Kohleninneren heraus kommt nur, was diffundiert, und das geht bekanntlich sehr gemächlich vor sich. Besonders in den nur nach oben offenen Kapillaren, wo die Konvektion nicht mitwirken kann. Wie ist es dagegen beim Benzol-Alkoholgemisch? Geringere Oberflächenspannung des Gemisches läßt dieses hoch genug steigen, daß die Kohle durchsetzt wird. Während aber Stoffe wie Wasser und Benzol noch Tropfen bilden, benetzt Alkohol. Er kriecht über alle Flächen und läßt sich nicht an der Ausbreitung über die inneren Oberflächen hindern. Er kommt an die Extraktstoffe heran und um sie herum. Vor Wasserperlen steht er nicht hilflos, er mischt sich damit. Das gibt Wärme, gibt Kontraktion und damit Bewegung innerhalb der Kohle. Bekanntlich sind Kontraktionen als Folge negativer Flüssigkeitsdrucke von großer Gewalt. Mit stärksten Pressen kann man die Flüssigkeit nicht aus dem Kohlengefüge herauspressen, das Gesamtvolumen verringern. Hier vollbringen Kapillarkräfte die umgekehrte Leistung, sie blähen die Kohle auf, sie im innersten Gefüge durcharbeitend.

Folgendes kommt dazu: Benzol-Alkoholgemisch mit Wasser in Berührung gebracht, scheidet sich in zwei Schichten, in wässrigen Spirit und sprithaltiges Benzol. Letzteres benetzt nicht. Das gesamte aufgesaugte Gemisch ordnet sich um, es entstehen Strömungen im Kohleninneren. Und nach der Trennung in Tropfen müssen sich noch die zugehörigen Oberflächengleichgewichte einstellen, denn ein Flüssigkeitstropfen, wie klein er sei, ist nicht einheitlich. An der Oberfläche ist die Konzentration anders als im Inneren, und auch dies ist wiederum abhängig von den benachbarten Stoffen. Das gibt nachwirkende Konvektionen in den Flüssigkeitssträngen, was erschöpfender Auslösung dienlich ist.

Entsteht ein Binnendruck in der Kohle, so müssen offene Kanäle Extrakt nach außen drücken, die Ausbeute steigernd.

Einige Versuchsergebnisse erläutern diese Auffassungen.

Rohkohle	Kohle 18 Std. bei etwa 30° C getrocknet	Kohle 18 Std. auf Dampfbad getrocknet	Kohle 4 Std. im Trockenschrank bei 107° getrocknet
46,7% H ₂ O	12,6% H ₂ O	4,3% H ₂ O	0,7% H ₂ O
3 Stunden am Rückflußkühler extrahiert, gibt, auf Kohle von 15% Wasser bezogen:			
11,98%	11,57%	8,87%	7,09% Extrakt

Unberührte Rohkohle gibt die beste Ausbeute, es folgt milde getrocknete; scharf getrocknete Kohle gibt geringere Ausbeuten. Dies bestätigt Betriebserfahrungen, die besagen:

Trocknet man scharf auf heißen Flächen, so wird die Kohle glänzend, hornig und zeigt schon äußerlich, daß die Kapillaren verschmolzen sind, daß Lösungsmittel nicht hineindringen können. Die Ausbeute ist schlecht.

Trocknet man milde auf mäßig heißer Fläche, so bleibt die Kohle stumpf, sie reißt, die Ausbeute ist gut.

Rotierende Trockner liefern stumpfe, gut extrahierbare Kohle.

Tellertrockner, besonders überheizte, liefern hornige, glänzende Kohle, die schlecht extrahierbar ist.

Wie hartnäckig Wasser dem Angriffe des Benzols wehrt, wie der Alkohol aber nachhilft, erwies sich, als Kohle mit 53% Wasser unter vergleichbaren Umständen je fünfmal mit heißem Lösungsmittel übergossen wurde. Sie gab ab:

an Benzol 0,014%, bezogen auf Kohle von 15% H₂O
 an Benzol-Alkohol 2,80%, d. h. das 200fache.

Die vorbereitende Arbeit des Lösungsmittelgemisches zeigte sich, als Kohle viermal übergossen wurde und abgab an den

1. Ablauf	0,7 %
2. „	9,6 „
3. „	1,37 „
4. „	1,34 „
zus.	13,0 %

Der erste Ablauf brachte weniger als alle folgenden, obwohl doch anfangs am meisten Bitumen verfügbar ist.

Weiter wurde Kohle von 20% Wasser viermal 1 Stunde lang extrahiert.

	Auszug				zus.
	I	II	III	IV	
a) Ausbeute auf Kohle von 15% H ₂ O bezogen	0,74%	10,20%	1,45%	1,42%	13,81%
b) Schmelzpunkt des Montanwachs	75°	84°	87°	88,5°	
c) Ätherlöslicher Anteil	29,2	21,5	15,7	10,5	
d) Säurezahl	84,8	29,7	36,0	36,0	
e) Ätherzahl	28,0	28,0	30,8	14,0	
f) Verseifungszahl	112,8	57,7	66,8	50,0	

Unter a) zeigt sich, daß zunächst Montanwachs verfügbar gemacht werden mußte. Der Hauptanteil ist im zweiten Extrakt, der dritte und vierte sind besser als der erste.

- b) Der Schmelzpunkt steigt an.
- c) Die Harze, in Alkohol löslich, gehen bei der Auflösung voran.
- d) Desgleichen die Huminsäuren.
- e) Die unverseifbaren Anteile folgen.

Als das Benzol-Alkoholverfahren über die ersten Anfänge hinaus war, versagte uns die zuständige Reichsstelle weiteren Sprit, der dringlicheren Zwecken dienen mußte. Ich suchte und fand in den sogenannten Azetonölen oder Holzgeistölen, Gemischen von Methylalkohol, Azeton und seinen Homologen, Ersatz, deren Verwendung im Gemisch mit Benzol ebenfalls Patentschutz gefunden hat. Das sind Verwandte der Harze und Wachse, nur daß sie nicht langsamer Inkohlung, sondern der Holzzersetzung bei der Verkohlung ihr Dasein verdanken. Ähnliche Betrachtungen wie beim Sprit lassen sich für ihre Wirksamkeit anstellen; ähnlich ist der praktische Erfolg: Kohle, die an Benzol 10,7% Bitumen abgegeben hatte, ergab mit Benzol und Azetonöl

16,7% = 156%	}	im Mittel 162% der Benzol- ausbeute.
18,9% = 177%		
16,4% = 153%		

Die darauf verwandte Mühe lohnte sich noch in anderer Hinsicht.

Wenn beim Benzol-Alkoholverfahren das Kondenswasser vom Ausdämpfen die Hauptmenge des Alkohols vom Benzol trennte, infolgedessen der größte Teil des Alkohols mit dem Kondenswasser zwecks Abtrennung über die Kolonne laufen mußte, war in den Azetonölen ein Benzolbegleiter gefunden, der ebenso

gut löste, aber nur zum kleinen Teil im Kondenswasser löslich ist. Die Rektifikationsarbeit vereinfachte sich wesentlich. Das Benzol-Alkoholgemisch hatte uns zunächst dadurch zu schaffen gemacht, daß es ein fröhsiedendes Gemisch von 67° Siedetemperatur bildet, das bei unbeabsichtigten Entmischungen zu störenden Drucken geführt hatte. Ähnliches tritt bei Azetonölgemischen nicht in gleichem Maße auf. Im Gegenteil: Der Hauptanteil siedet über 80° und das Bitumen wird im Kohleninneren geschmolzen, der Auslösung also noch weiterhin zugänglich gemacht.

Wenn ich die Frage der Extraktion hier ausführlich erörterte, so bestimmten mich irrtümliche Auffassungen über diese Frage, die in der Literatur Aufnahme fanden. Man liest, daß 40 bis 50%, ja 70% des Kohlen-Bitumens durch Extraktion nicht gewinnbar seien, was zweifellos nicht zutrifft. Auf solcher Auffassung mag es beruhen, wenn berichtet wird, es seien mit der „Druckextraktion“ 25% Bitumen A + B gewonnen worden, während die gleiche Kohle bei Extraktion unter Atmosphärendruck nur 11% Bitumen ergeben habe. Die Druckextraktion besteht darin, daß man in geschlossenem Gefäße auf etwa 280° erhitzt und dabei natürlich den 280° entsprechenden Druck des Benzoldampf-Flüssigkeitsgleichgemisches bekommt. Aber nicht der Druck ist das Maßgebliche, denn er wirkt außen wie innen auf die Kohle, und auf Lösungsgleichgewichte sind Drucke bis zu 50 Atmosphären ohne wesentlichen Einfluß, sondern die Temperaturerhöhung bewirkt eine Art Karamelisierung der Celluloseabkömmlinge, ähnlich wie man sie beim Erhitzen von Filterpapier erhält, und diese „Anlaß“produkte sind als Bitumen B erhalten worden. Was an Mehrausbeute beobachtet worden ist, hat mit Bitumen in unserem Sinne nichts zu tun.

Wozu dient Montanwachs? Als Dr. Frank die erste Montanwachsfabrik in Gerstewitz errichtete, war das Ziel, Paraffin oder etwas Paraffinähnliches auf anderem Wege als dem gewohnten der Schwelerei zu erzeugen, und eng verbunden mit diesen ersten Versuchen ist die Montanwachsraffination mit dem Ziele, weißes oder wachsähnliches Montanwachs zu erzeugen, mit ähnlichem Verwendungszweck wie Wachs und Paraffin. Daher der Name. Der Zweck ist in gewissem Sinne erreicht, die Montanwachsfabriken von Schliemann in Völpke und Pömmelte verarbeiten das rohe Montanwachs durch Dampfdestillation, durch Behandlung mit Chemikalien zu einem weißen bis gelblichen Produkt, dessen Analyse zwischen der des Montanwachs und des Paraffins liegt. Das wird erreicht unter erheblichem Materialverlust, dem wohl bis zu 50% anheimfallen.

Ein ganz anderes Ziel verfolgte Krämer, dem es als Steinkohlenteerdestillateur bei seinen Braunkohlenextraktionsbestrebungen zunächst darauf ankam, für freies Benzol eine nützliche Verwendung zu finden. Das Montanwachs war als etwas Gegebenes zu nehmen und mußte als solches Verwendung finden. Diesen Grundsatz hatte Dr. Krey verfolgt, als er zuerst in Webau und Wansleben, dann in Stedten Extraktionen errichtete, die mit Absicht nicht Montanwachs-, sondern Bitumenfabriken genannt werden. Er verfolgte von vornherein den Gedanken und hat ihn bis heute mit Recht nicht verlassen, daß man so lange nicht unter Zerstörung eines erheblichen Prozentsatzes des Materials Ersatz-erzeugnisse herstellen soll, als das rohe Erzeugnis, Bitumen oder Rohmontanwachs, als solches nützliche Verwendung finden kann. Die fand es zunächst als Zusatz zu Kabelisiermasse und anderen Isolierkompositionen, zu Phonographenplattenmasse, zu Schuhcream. Halb Luxusartikel, geboren aus Überfluß an Steinkohlenbenzol und Braunkohle, legte es sich den Glanz des lebenswichtigen Erzeugnisses während des Krieges zu. Fett aus Kohle war die Lösung. Technische Einsicht beschränkte sich rechtzeitig auf einen Umweg zur Erreichung dieses Zieles. Tran, der bei der Lederimprägnierung bis dahin gebraucht worden war, tierische Fette, die zu Starrschmiermitteln verarbeitet worden waren, wurden

durch Bitumen-Paraffinölerzeugnisse mit gutem Erfolg ersetzt, sie wurden frei und ersetzten ihrerseits Speisefette für menschlichen Genuß, die technischen Zwecken gedient hatten. Bitumen in Öle aufzuspalten besteht als Möglichkeit, doch lag Anlaß dazu bisher nicht vor. Als das Harz knapp wurde, fanden die Papierfabriken in Montanwachsseifen ein brauchbares Papierleimungsmittel. Daß es auch in der Munitionsfabrikation Verwendung als Verschußmasse fand, mag erwähnt werden.

Wenn sich die Montanwerke, behördlicher Anregung folgend, während des Krieges entschlossen, die 1916 in Betrieb genommene Fabrik Stedten auf doppelte Größe auszubauen (sie kam im Oktober 1917 in Betrieb), so haben sich die daran geknüpften Erwartungen, daß das Montanwachs auch nach dem Kriege den eroberten Platz behaupten würde, so weit bestätigt, daß man sich darüber hinaus entschloß, die im Bau begriffene Fabrik Amsdorf zu errichten, die die größte der Bitumenfabriken werden wird. Mit etwa 125 kg Tagesleistung wird sie die Gesamtleistung der Montanwerke auf 300 dz täglich bringen und den Montanwerken, die bisher mit 60% an der deutschen Erzeugung von rund 8000 t im Jahr beteiligt sind, die unbestrittene Führung geben.

Man hat versucht, Braunkohlenbitumen zu analysieren, es gar auf vorherrschende chemische Verbindungen zurückzuführen. Besonders raffiniertes Montanwachs ist untersucht worden. Keton, Montanon, Montansäure, Ester sind isoliert worden. Das mag zur Kennzeichnung bestimmter Sorten bekannter Herkunft bei gleichbleibender Fabrikation Bedeutung haben, auch interessant sein. Mir will aber scheinen, als ob manche Arbeit bei der Verschiedenartigkeit der Kohle, des Erzeugnisses aus der gleichen Kohle je nach Grad der Auslösung und nach Wahl des Lösungsmittels nur historischen Wert habe. Ist sie beendet, so liefert ein neues Flöz anderes Montanwachs.

Man sollte wohl die Arbeit so beginnen, daß man durch Auswahl des Lösungsmittels Trennung nach Stoffgruppen vornimmt, und, wenn dies beendet ist, dann sollte die Konstitutionsermittlung beginnen. Dies schon deshalb, weil man dann zu technisch ohne weiteres verwertbaren Stoffgruppen kommt, ehe aller konstitutioneller Ehrgeiz erfüllt ist. Wachse, Harze, Unverseifbares z. B.

Ich brauche nur daran zu erinnern, wie stolz man auf die ersten Extraktionen der Steinkohlen gewesen ist, an die man Ermittlungen über den chemischen Bau der Steinkohle knüpfte, um auch der Frage der rein analytischen Behandlung des Bitumens der Braunkohle gerecht zu werden.

Zweifellos hat die Braunkohle erst weniger Stationen auf dem Wege vom lebenden Organismus zum Feuertode durchschritten als die Steinkohle, sie wird uns noch mehr zu sagen haben als die Steinkohle. Sie kann auch mit Recht geltend machen, daß sie noch über eine ganz gute, dem Organisierten nahestehende chemische Konstitution verfügt. Den langen Ketten der Fette, Kohlehydrate sieht ihr Material noch ähnlich, und es ist zweifellos das entwickeltste Baumaterial für alles, was Tier- und Pflanzenstoffen oder deren chemischen Abkömmlingen nahesteht. Ihren Lebenswillen beweist sie noch täglich, wenn sie im Schmelofen oder Generator lange Paraffinkettenmoleküle ausstößt, um sich endgültiger Abtötung zu entziehen. Professor Harries bot diesen Ozon, andere haben ihnen nur Luft gegeben und sie gewannen wieder Leben.

Vorsichtig und ohne grundlegende Zerstörung des Vorhandenen muß die Analyse der Braunkohle und ihres bisher extrahierten Anteils, des Bitumens, vorgenommen werden. Dazu ist der gegebene Weg die Weiterbildung der Extraktionsmethoden, die gleich wertvoll sind für die Erforschung wie für die Verwertung der Braunkohle.

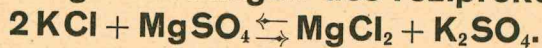
Braunkohle, roh oder brikettiert auf dem Rost verbrannt, erschöpft ihren Zweck in der Wärmeerzeugung.

Im Schwelofen oder im Generator verschwelt oder vergast, liefert sie Teer, dessen Anteile als Heizmittel, Kraftmaschinentreibmittel, als Leuchtöl und Kerzenrohstoff verwertet werden, und dazu Koks oder Generatorgas, die der Wärmeerzeugung dienen.

Extrahiert liefert sie Bitumen, dessen Verwertung in unveränderter Form erörtert wurde, oder dessen Zerlegung in wertvollere Einzelbestandteile zur Ölerzeugung naheliegende Aufgabe ist, daneben aber bleibt extrahierte Kohle, unbeeinträchtigt für Verfeuerung in geeigneten Feuerungen, aber ebenso gut noch geeignet für das zweite Verfahren, die Verschwelung oder Vergasung. Extrahierte Kohle liefert noch achtbare Mengen nahezu paraffinfreien Teers.

Wenn man schließlich als sparsamer Hüter des Braunkohlenschatzes sich fragt, welches Verfahren nutzt eine gegebene Menge Kohle, unabhängig von Konjunkturpreisen, wärmewirtschaftlich am besten aus, so kann man das Extraktionsverfahren, wie es ist, schon nahe an den Rohkohlegenerator, wie er einst werden soll, heranrücken, und man sieht Möglichkeiten, es nach weiterer apparativer Durchbildung an die erste Stelle rücken zu lassen.

Über die wässerigen Lösungen des reziproken Salzpaares



Von Ernst Jänecke.

A. Einleitung.

Von allen Systemen, die für die Bearbeitung der Kalisalze sowohl wie auch für die Entstehung der Salzlager zu beachten sind, ist das System, das sich aus dem reziproken Salzpaare $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ mit Wasser aufbaut, bei weitem das wichtigste. Es ist dies also das System, welches kein Natriumsalz enthält. Für die Bearbeitung der Kalisalze ist es besonders für die Gewinnung der Kalimagnesia von Bedeutung. Bei der Entstehung der Salzlager spielen andererseits die vielen Umsetzungen, die beim Erwärmen und Abkühlen in diesem System möglich sind, eine hervorragende Rolle. Das System hat aber auch wegen des Vorkommens des Kainits das größte wissenschaftliche Interesse. Dieses Salz ist bisher einzig in seiner Art dadurch, daß es sich aus zwei verschiedenen positiven und zwei negativen Salzbestandteilen aufbaut. Man kennt bisher kein wasserhaltiges Salz ähnlicher Art. Zu beachten ist, daß auch ein wasserfreies Salz gleicher Zusammensetzung KClMgSO_4 von mir gefunden wurde, das sich aus dem Schmelzfluß herstellen läßt. Das System K, Mg, Cl, $\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ wurde für die Temperatur von 25° im Jahre 1894 von Löwenherz (Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 459—481) untersucht. Die von diesem gefundenen Resultate sind häufig anderweitig wiedergegeben worden. Sie sind jedoch in einigen wesentlichen Punkten unvollständig, da die Salze Kainit, Leonit und Kieserit nicht berücksichtigt wurden, die bereits bei 25° in den Lösungen vorkommen. Das System ist z. B. auch von van't Hoff in der Zusammenfassung seiner Untersuchungen „Die ozeanischen Salzablagerungen“ im ersten Bande aufgenommen worden. Von Meyerhoffer wurde später 1902 eine obere Bildungstemperatur des Kainits bei 85° nachgewiesen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 147—173). Bis zum Jahre 1915 glaubte man alsdann, daß Kainit in allen Lösungen unterhalb 85° stabil wäre, bis D'Ans nachwies, daß der Kainit auch eine untere Bildungstemperatur habe. Eine Tatsache, die von besonderem wissenschaftlichen, aber auch technischem Interesse ist (Kali Bd. 9, 1915, Heft 10—17). Das System im Schmelzfluß wurde von mir im Jahre 1912 unter-