

Vielleicht wird der neu begründete „große Bund technischer Berufsstände“ als Ausgleichsstelle wirken. Ich habe aber die Überzeugung, daß wirtschaftliche Aufgaben und Ziele, die politische stets mehr oder weniger beeinflussen, an erster Stelle verfolgt werden müssen. Vertreter aller technischen Berufsstände, z. B. der Zucker-, der Spiritus-, der Brau- und Malzindustrie, der Trocknungs- und Milchindustrie usw. usw. müssen zur Mitwirkung gewonnen werden. Zu vergessen ist nicht — wichtiger als der große Bund sind große Gedanken, große Taten und große Männer!

Nun wir harren der Dinge, die da kommen werden!

[A. 37.]

## Asphalt und Kohle.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON, Gr.-Lichterfelde-Berlin.

(Eingeg. 12./8. 1919.)

Schon früher ist vom Verfasser auf die nahen Beziehungen zwischen den im Roherdöl und in den Naturasphalten vorkommenden Asphaltenen einerseits, der Steinkohle andererseits hingewiesen worden<sup>1)</sup>. Beide Produkte bilden unter dem Einfluß konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure wasserunlösliche Oxoniumverbindungen, die von Laugen nicht angegriffen werden, beim Erhitzen mit Salzsäure aber Schwefelsäure abspalten. Rauchende Salpetersäure bildet cyclische Nitroverbindungen mit 4—6% Stickstoff, welche durch die Fällbarkeit ihrer Acetonlösung mittels einer ätherischen Lösung von Quecksilberbromid oder Eisenchlorid charakterisiert sind. Alkalien isomerisieren die Nitroverbindungen unter Bildung von wasserlöslichen Salzen der Isonitrosäuren.

Inzwischen sind weitere Ähnlichkeiten aufgefunden worden. Schüttelt man gepulverte Steinkohle oder Asphaltene oder die ihnen nahestehenden Carbene und Carboide mit Bromwasser, so tritt schnell Entfärbung des Wassers ein. Aus Hüblicher Jodlösung wird Chlorjod aufgenommen. Die quantitative Bestimmung der Jodzähl erfolgte nach der von Hart<sup>2)</sup> für Steinkohle eingeschlagenen Arbeitsweise ohne Anwendung von Lösungsmitteln. Die Substanz wurde durch ein sehr feines Sieb gegeben, das 5000 Maschen auf 1 qm enthielt. Die erhaltenen Jodzahlen lagen gemäß Tabelle zwischen 26 (Steinkohle) und 51 (Asphaltene aus Trinidadasphalt).

Der Steinkohle am nächsten kamen die schwefelarmen Asphaltene eines galizischen Erdölpeches (Jodzahl 30). Um festzustellen, ob die erhaltenen Werte den wahren Jodzahlen entsprechen, wurden die Asphaltene aus Erdölpech vergleichsweise auch in Chloroformlösung untersucht. Die so erhaltenen Jodzahlen lagen um 17 Einheiten höher. Man erhält also, ohne Lösungsmittel, keine absoluten Zahlen, sondern nur Vergleichswerte.

Bei Anwendung von Hüblicher-Wallerscher Jodlösung an Stelle der Hüblichen wurden in allen Fällen wesentlich geringere Werte gefunden. Die Wallersche Lösung unterscheidet sich von der Hüblichen durch Gehalt an Salzsäure. Hiernach lag die Vermutung nahe, daß auch Salzsäure von Kohle und Asphaltstoffen aufgenommen wird. Diese Annahme hat sich bestätigt. Die Reaktion verläuft nach bisherigen Versuchen am günstigsten, wenn man die fein gepulverte Kohle oder die Asphaltstoffe mit Äther übergießt und Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Man läßt dann über Nacht stehen, filtriert, wäscht erst mit Äther und dann mit Wasser aus. Die erhaltenen Produkte enthielten 2,7—3,5% Chlor. Der Chlorgehalt entsprach bei der Steinkohle der Höhe der Jodzahl, bei den übrigen Proben lag er etwas niedriger.

Wurde statt ätherischer Salzsäure konzentrierte wässrige Säure verwandt oder Salzsäuregas in eine alkoholische Aufschwemmung der Körper eingeleitet, so wurde weit weniger Halogen aufgenommen.

Jodwasserstoff wirkt bei Zimmerwärme wie Chlorwasserstoff. Bei höherer Temperatur, unter Erhitzen im Einschlußrohr, bildet Jodwasserstoff nach den bekannten Berthelotschen Untersuchungen aus Kohle beträchtliche Mengen petroleumartiger Kohlenwasserstoffe. Ähnlich verhalten sich, wie jetzt festgestellt wurde, die Asphaltene.

Während Schwefelsäure von Kohle und Asphaltstoffen unter Selbsterwärmung mit großer Leichtigkeit aufgenommen wird, unterbleibt die Anlagerung bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniumsulfat. Die sich bildende Caro'sche Säure wirkt oxydierend, der Sauerstoff wird offenbar leichter angelagert als Schwefelsäure. Es entstehen aus schwefelreichen Asphaltenen Sulfoxyde oder Sulfone, aus schwefelarmen sowie aus Kohle entsprechend konstituierte Sauerstoffverbindungen.

Methylal und konzentrierte Schwefelsäure führen zur Bildung von Formoliten. Auch in diesem Falle unterbleibt Anlagerung von Schwefelsäure.

Bezüglich der Chlorsulfonsäure wurde schon früher<sup>3)</sup> mitgeteilt, daß sie auf Kohle und Asphalte energisch einwirkt, daß aber Halogen nur in ganz geringen Mengen aufgenommen wird. Weitere Verfolgung der Reaktion hat ergeben, daß primär eine Anlagerung der Chlorsulfonsäure erfolgt. Das normale Anlagerungsprodukt läßt sich gewinnen, wenn man die Reaktion durch Zugabe von Chloroform mäßigt. So wurde z. B. die Verbindung mit Steinkohle folgendermaßen hergestellt: In einem Schüttelzylinder wurde 1 ccm Chlorsulfonsäure mit 6 ccm Chloroform gemischt. 1 g fein gepulverte Kohle wurde hinzugegeben, geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Äther versetzt, um überschüssige Chlorsulfonsäure in Lösung zu bringen, filtriert und mit Äther, nachher mit Wasser ausgewaschen. Der gewonnene Körper enthielt 1,2% Chlor und 6,5% Schwefel. Eine analog aus Carbenen gewonnene Verbindung wies 1,4% Chlor und 9,1% Schwefel auf.

Alle beschriebenen Additionsverbindungen sind fast unlöslich in Benzol und Chloroform; die Kohleverbindungen zeigen nicht mehr das für die ursprüngliche Kohle charakteristische Aufblähungs- und Backvermögen.

Die Kalksalze der Nitrosäuren, welche aus Asphaltstoffen und Steinkohle mit rauchender Salpetersäure erhältlich sind, zeigen nahe beieinander liegenden Gehalt an Asche (Ätzkalk). Die Verbindung der Asphaltene (aus Trinidadasphalt) enthielt 5,29%, der Carbene 4,26%, der Carboide 4,4%, der Steinkohle 3,97% Asche. Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Nitrosäuren zu 509, 634, 610 und 680. Zieht man von diesen Zahlen 90 für zwei Nitrogruppen ab, so erhält man die Werte 419, 544, 520 und 590, welche in naher Beziehung zum Molekulargewicht der Asphaltstoffe und der Steinkohle stehen. Das Molekulargewicht liegt entweder in gleicher Höhe, oder es ist ein Mehrfaches der erhaltenen Werte. Eine Entscheidung hierüber wird sich erst treffen lassen, wenn die Basizität der Nitrosäuren ermittelt und festgestellt ist, ob nicht etwa unter dem Einflusse der rauchenden Salpetersäure eine Molekülsplattung eingetreten ist.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Asphaltene war früher festgestellt, daß sie gesättigte polycyclische Verbindungen darstellen, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff oder Schwefel, und zwar in Brückenbindung, enthalten. Nähere Angaben über die Art der Brückenbindung konnten noch nicht gemacht werden, es blieb unentschieden, ob der Sauerstoff oder Schwefel in Ringform vorlag oder in Form von Äthern und Sulfiden mit offener Kette. Diese Lücke läßt sich jetzt ausfüllen auf Grund der Beobachtung, daß sämtliche Asphaltstoffe einschließlich der stark schwefelhaltigen Asphaltene des Trinidadasphalts leicht Schwefelsäure aufnehmen. Sulfide mit offener Kette, wie z. B. Äthylsulfid, lösen sich zwar in konzentrierter Schwefelsäure auf, werden aber durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.<sup>4)</sup> Hiernach ist zu schließen, daß in den Asphaltenen, Carbenen und Carboiden Sauerstoff und Schwefel ringförmig gebunden sind.

| Material   |                               | Jodzahl<br>nach<br>Hart | Salz-<br>säure-<br>verbin-<br>dung | Chlorsulfon-<br>säureverbin-<br>dung |      | Kalk-<br>salz der<br>Nitro-<br>ver-<br>bindung | Äqui-<br>valent-<br>gewicht<br>der Nitro-<br>säure |
|------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------|--|--|
|            |                               |                         | % Cl                               | % S                                  | % Cl | % CaO  |  |
| Asphaltene | aus Trin-<br>idad-<br>asphalt | 51                      | 3,5                                | —                                    | —    | 5,29   | 509  |
|            | aus Erd-<br>ölpech            | 30                      | —                                  | —                                    | —    | —  | —  |
| Carbene    | . . . .                       | 39                      | —                                  | 9,1                                  | 1,4  | 4,26   | 634  |
| Carboide   | . . . .                       | 38                      | 2,7                                | —                                    | —    | 4,4  | 610  |
| Steinkohle | . . . .                       | 25,6                    | 2,7                                | 6,5                                  | 1,3  | 3,97   | 680  |

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 31, I, 119—122 [1918] und Chem.-Ztg. 42, 437 [1918].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 30, 1204 [1906].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 42, 437 [1918].

<sup>4)</sup> Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl I, S. 476.

Die Steinkohle enthält, wie früher mitgeteilt wurde<sup>5)</sup>, neben Mineralstoffen, geringen Mengen von Stickstoffverbindungen, Alkoholen, Säuren und Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteile Carboide und polymerisierte Derivate des Furans oder des Furfurols (Furanharze). Die Carboide sind in siedendem Pyridin etwas löslicher als die Furanharze.

Braunkohle enthält im Gegensatz zur Steinkohle keine Carboide, dafür aber Wachs- und Harzstoffe, welche durch Zersetzung bei höheren Wärmegraden und Polymerisation oder Oxydation der Zersetzungsprodukte in Carboide überzugehen vermögen. Hauptbestandteil der Braunkohle sind Furanharze, welche sich jedoch von den Furanharzen der Steinkohle durch niedrigeres Molekulargewicht und leichtere Angreifbarkeit durch chemische Agenzien unterscheiden. Nitriert man mit Benzol erschöpfend ausgezogene Braunkohle<sup>6)</sup> in der für Asphalte früher beschriebenen Weise, so wird ein beträchtlicher Teil zu wasserlöslichen Produkten abgebaut, die Ausbeute an Nitrokörpern beträgt nur 60% (bezogen auf wasser- und aschefreies Material). Die gebildete Nitroverbindung ist rotbraun gefärbt und enthält 3,8% Stickstoff. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind im wesentlichen die gleichen, wie sie früher für die nitrierte Steinkohle angegeben wurden<sup>7)</sup>. Benzin, Benzol, Äther und Alkohol lösen nicht oder wenig, Aceton, Pyridin und Dichlorhydrin sind gute Lösungsmittel. Die Lösung in Pyridin läßt sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen, die wässrige Flüssigkeit wird durch Mineralsäuren und Salze gefällt. Das Kalksalz enthielt 6,3% Calciumoxyd. Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Nitrosäure zu 425 gegenüber 680 bei der nitrierten Steinkohle.

Gegen Schwefelsäure verhält sich die Braunkohle ähnlich der Steinkohle. Übergießt man die feingepulverte Braunkohle mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Selbsterwärmung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht stehen und erwärmt dann noch zwei Stunden im Wasserbade. Durch Zusatz von Wasser wird die Schwefelsäureverbindung ausgefällt, sie enthielt im vorliegenden Falle 5,3% Schwefel (gegenüber 1,4% in der ursprünglichen Kohle). Die Ausbeute betrug 80%, entsprechend 103% bezogen auf wasser- und aschefreies Ausgangsmaterial. Durch Erhitzen mit Salzsäure trat Abspaltung von Schwefelsäure ein, dagegen nicht unter der Einwirkung von Laugen. Bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure betrug die Ausbeute 88 und 113%, der Schwefelgehalt 5,9%.

Chlorsulfonsäure, Schwefelsäure und Persulfat sowie Methylal und Schwefelsäure wirken auf die Braunkohle etwa in gleicher Weise wie auf Steinkohle ein, die Jodzahl nach H a r t betrug 42,6.

Im Anschluß an die erwähnten Reaktionen wurde noch versucht, ob sich etwa braunkohlenartige Harze unmittelbar aus Furanverbindungen gewinnen lassen. Als Ausgangsmaterial diente das jetzt leicht zugängliche Furfural. Es wurde behufs Herbeiführung einer Kondensation mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entstand ein braunschwarzes Harz<sup>8)</sup>, das unschmelzbar, unverseifbar und in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Es enthielt 64,63% Kohlenstoff, 3,8% Wasserstoff, 0,7% Chlor und 30,87% Sauerstoff.

Diese Zahlen weisen darauf hin, daß die Verbindung durch Zusammenschluß von mehreren Molekülen Furfural unter Wasseraustritt entstanden ist. Die festgestellte Elementarzusammensetzung kommt derjenigen der Braunkohle nahe, die meist 60–70% C, 4–6% H und 20–30% O hat (bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz). Mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure reagiert das Furanharz ebenso wie Braunkohle, die Ausbeute betrug 100 und 120%, der Schwefelgehalt 0,4 und 4,8%. Auch die Jodzahl (43) lag in gleicher Höhe wie bei der Braunkohle. Rauchende Salpetersäure führt das Harz in acetonlösliche Nitrokörper über, welche die gleichen Fällungsreaktionen mit Eisenchlorid und Quecksilberbromid wie die nitrierte Braunkohle geben, mit Pyridin wasserlösliche, durch Chlorcalcium fällbare Salze liefern usw. Das Nitrierungsprodukt ist aber im Gegensatz zur Braunkohlenverbindung auch in Wasser beim Erwärmen löslich. Außerdem wurde bei Ausführung der Nitrierung beobachtet, daß bei jedesmaligem Eintragen von Substanz in die Säure kurzes Aufflammen eintrat, was bei der Braunkohle nicht der Fall war. Anscheinend enthält das Furanharz noch Aldehydgruppen, welche der Braunkohle fehlen.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 42, 438 [1918]; Angew. Chem. 31, 1, 238 [1918].

<sup>6)</sup> Die Probe enthielt 1,4% Schwefel, 0,3% Stickstoff, 9,8% Asche und 12,6% Wasser.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 42, 437 [1918].

<sup>8)</sup> Die Bildung dieses Harzes aus Furfural ist schon von Gortner beobachtet worden.

Das Harz wurde nunmehr, behufs Umwandlung der leicht oxydablen Gruppen, mit Kalikalk auf 250° erhitzt. Dabei bildete sich das Alkalisalz einer dunkelbraunen Huminsäure. Die abgeschiedene Säure verlor beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf ihre Löslichkeit in Ammoniak, sie ging in ein neutrales Harz über<sup>9)</sup>, das nunmehr auch gegen rauchende Salpetersäure das gleiche Verhalten wie Braunkohle zeigte.

Für die natürliche Bildung der Braunkohle kommt weniger das Furfural als vielmehr das Oxymethylfurfural in Betracht. Auch dieses läßt sich ebenso wie das Furfural in braunkohlenartige Harze überführen. Durch Aufklärung des Verlaufs der Reaktionen, welche zu den synthetischen Produkten führen, wird voraussichtlich ein tieferer Einblick in den chemischen Aufbau der Braun- und Steinkohlen möglich sein.

Die Braunkohle bildet nach der Beroldingenschen Umwandlungstheorie ein Mittelglied zwischen Torf und Steinkohle, welche letztere wiederum in Anthrazit umgewandelt sein soll. Gegen diese von den Geologen übernommene Anschauung sind vom chemischen Standpunkte aus Einwände erhoben worden und zwar:

1. Die Steinkohle enthält geringere Mengen an Mineralstoffen als die Braunkohle, noch weniger der Anthrazit. Das Umgekehrte wäre nach J. H. H o f f m a n n<sup>9)</sup> zu erwarten, wenn Steinkohle und Anthrazit aus Braunkohle durch fortschreitende Inkohlung entstanden wären.

2. Braunkohle gibt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 70° die D o n a t h s c h e Ligninreaktion (Aufschäumen unter Bildung einer fein verteilten, die Flüssigkeit rot färbenden Substanz), während Steinkohle nicht reagiert. Ferner sind in der Braunkohle nach Z e i s e l - F a n t o auf Ligninreste hinweisende Methoxylgruppen nachweisbar, die der Steinkohle fehlen.

3. Im Gegensatz zur Braunkohle zeigt die Steinkohle beim Erhitzen starkes Aufblähungs- und Backvermögen, eine Eigenschaft, die in gleicher Weise Pechen, Asphalten und Eiweißkörpern zukommt. Der zurückbleibende Koks enthält Schwefel und Stickstoff.

Die Destillate der Steinkohle zeigen gänzlich anderes Verhalten als diejenigen der Braunkohle, erstere haben mehr aromatischen, letztere aliphatischen Charakter.

D o n a t h s c h e s schießt aus seinen eingehenden und für die Unterscheidung der fossilen Kohlen sehr wertvollen Untersuchungen, daß Braun- und Steinkohle grundverschieden sind, daß Braunkohle nicht in Steinkohle umwandelbar sei, und daß zur Bildung der Braunkohle vorwiegend ligninreiches pflanzliches, zur Bildung der Steinkohle hauptsächlich proteinreiches tierisches Material beigetragen habe.

Zu diesen Einwänden ist folgendes zu bemerken: Die Abnahme des Aschengehalts von der Braunkohle zum Anthrazit läßt sich in ungezwungener Weise durch die auslaugende Tätigkeit kohlenwasserhaltiger Wasserdämpfe erklären, was auch schon von D o n a t h erwähnt ist.

Die Annahme, daß Braun- und Steinkohle grundverschieden sind, läßt sich heute nicht mehr aufrecht erhalten. Beide enthalten als wesentlichen Bestandteil aus pflanzlichem Rohmaterial entstandene Furanharze. Diese bedingen den hohen Phenolgehalt des Braun- und Steinkohlenteers. Die Furanharze der Braunkohle werden sehr leicht, schon beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 70–100° nitriert. Die fein verteilte, der Flüssigkeit eine rötliche Färbung erteilende Nitroverbindung ist identisch mit dem oben beschriebenen, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Braunkohle erhaltenen Nitrokörper. Die Furanharze der Steinkohle haben höheres Molekulargewicht als diejenigen der Braunkohle. Es ist anzunehmen, daß sie aus den Furanharzen der Braunkohle durch Wasserabspaltung und weitere Polymerisation entstanden sind. Infolge dieser Umwandlung sind sie beständiger gegen Salpetersäure, Alkali usw. Neben der Abspaltung von Wasser und Kohlensäure verläuft bei der Inkohlung eine allmähliche Entmethylierung (Auftreten von Methan in den entweichenden Gasen). Aus dem Umstande, daß die Braunkohle noch Methoxylgruppen (ebenso wie das Holz) aufweist, die Steinkohle aber nicht mehr, wird man folglich nicht schließen können, daß Braun- und Steinkohle wesensverschieden und aus ungleichem Rohmaterial entstanden sind.

Das Aufblähungs- und Backvermögen der Steinkohlen ist auf Carboide zurückzuführen, die in der Braunkohle nicht vorkommen. Mischt man fein zerteilte Braunkohle mit Carboiden, so bläht und backt die Masse beim Erhitzen wie Steinkohle. Das Verhalten der Braunkohlen — und Steinkohlendestillate läßt insofern nicht auf tiefgreifende Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden

<sup>9)</sup> Ebenso verhält sich nach angestellten Vergleichsversuchen natürliche Humussäure.

Kohlearten schließen, als man, nach den bekannten neueren Forschungen, aus Steinkohlen ebenso wie aus Braunkohlen durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen mineralölartige Destillate gewinnen kann.

Das letzte Glied der Kohlenreihe, der Anthrazit, verhält sich zur Steinkohle hinsichtlich seiner Angreifbarkeit durch chemische Agenzien ähnlich wie die Steinkohle zur Braunkohle. Übergießt man feingepulverten Anthrazit mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt nur schwache Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der Säure auf 115° zeigte das Reaktionsprodukt 5,13% Schwefel gegenüber 1% im Ausgangsmaterial. Die mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Additionsverbindung wies 7,5% Schwefel auf.

Die Einwirkung rauchender Salpetersäure erfolgte bei 60–80°. Zum Schluß wurde die Salpetersäure teilweise abgedampft. Bei dieser Behandlung wurde der Anthrazit völlig in lösliche Verbindungen übergeführt, die Nitrokörper zeigten im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie die nitririerte Steinkohle.

Der Stickstoffgehalt betrug 7,2%, der Aschengehalt des Kalksalzes 4,8%. Hiernach berechnet sich das Verbindungsgewicht der Nitrosäure zu 565.

Die vorstehend geschilderten Verhältnisse sprechen zugunsten der Beroldingschen Umwandlungstheorie, die jetzt auch vom chemischen Standpunkt aus verständlich erscheint. Die Reihe Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit findet ein Analogon in der Reihe Erdölharze, Asphaltene, Carbone, Carboide, welche letztere sich sämtlich vom Erdöl ableiten. [A. 40.]

## Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1917 und 1918.

Von Dr. K. SÜVERN.

(Eingeg. 21./2. 1919.)

### Tierische Faserstoffe.

Über Wolle ist in den Berichtsjahren nur wenig veröffentlicht worden. Ihre Reinigung geschieht nach einem Verfahren von H. Y. McBride<sup>1)</sup>. Die rohe Wolle wird mit fein verteiltem erdigen Material, z. B. Gips behandelt, welches dann zusammen mit den Verunreinigungen entfernt wird, worauf die Wolle mit gepulvertem Natriumbicarbonat behandelt wird. Nach einem Verfahren von H. P. Jefferson<sup>2)</sup>, wird die rohe Wolle zunächst unter Vakuum gesetzt und danach mit Kohlensäure behandelt, um die Stoffe löslich zu machen, welche sonst leicht Emulsionen bilden. Die löslichen Stoffe werden durch kaltes destilliertes Wasser entfernt, danach gelangt eine erhitzte alkalische Lösung zur Einwirkung. Durch Schleudern wird von Feuchtigkeit befreit, mit erhitzter gepreßter Luft behandelt und dann mit einem erhitzten Fettlösungsmittel, wie Trichloräthylen, das Fett entfernt. Hierauf wird unter vermindertem Druck mit erhitzter Kohlensäure, heißem und kaltem Wasser behandelt und nach Schleudern durch erhitzte Preßluft getrocknet. Die Behandlung von Wolle mit Formaldehyd betrifft ein Verfahren von A. Kann<sup>3)</sup>. Der Erfinder hat früher bereits Wolle durch Behandeln mit Formaldehyd gegen Alkalien widerstandsfähiger gemacht. Nach dem neuen Verfahren soll Formaldehyd zusammen mit vollkommen verharztem Formaldehyd zur Einwirkung gelangen. Dadurch soll eine ganz besondere Wirkung erzielt werden, über die allerdings Näheres nicht mitgeteilt ist. Das in dieser Zeitschrift bereits mehrfach behandelte Verfahren von Peter von Allwörden<sup>4)</sup> zur Feststellung der Güte der Wolle, namentlich ihrer Tragfähigkeit, welches darin besteht, daß man die Wolle mit Chlorwasser befeuchtet, unter dem Mikroskop untersucht und feststellt, ob die der guten Wolle eigene Volumvergrößerung hinter den Schuppen eintritt, soll nach P. Kraiss<sup>5)</sup> nicht sicher sein, die Reaktion soll manchmal ausbleiben. Kraiss warnt a. a. O. auch davor, voreilig Schlüsse auf eine Beschädigung von Wolle durch Sonne auf Grund der von O. Sauer<sup>6)</sup> an zwei Wollen beobachteten erhöhten Löslichkeit sonnenbehandelter Wolle in alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu ziehen.

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Haarabfällen wurde Diederich Coors<sup>7)</sup> geschützt. Menschenhaare werden mit einem

Gemisch von Perborat und Salzsäure bei mäßiger Temperatur behandelt, neutralisiert und mit einer verdünnten Lösung von Ricinusöl in Alkohol gefettet. Sie werden dann ausgerungen, gezupft und getrocknet und können dann als Wollersatz z. B. für wattierte Steppdecken dienen oder bei hinreichender Länge auf Garn verarbeitet werden. Die geschilderte Behandlung soll die Haare dünner, geschmeidiger und zur Verzwirnung geeigneter machen als rohe Haare. Nach Angaben von Ernst Elsas<sup>8)</sup> enthält die zu Leder verarbeitete tierische Haut ein mehr oder weniger geschmeidiges Gewebe, das aus Faserstoff besteht, der den zum Spinnen verwendeten Wollhaaren ähnlich ist. Dieses an der Fleischseite der gegerbten Haut befindliche Gewebe wird, um der Fleischseite des Leders Glätte und um dem Leder selbst gleiche Dicke zu geben, mit dem Schabmesser oder dergleichen entfernt, dabei wird die Faser zerschnitten und entwertet. Nach dem geschützten Verfahren sollen Fasern von einer für sich verspinnbaren Länge dadurch gewonnen werden, daß die Fasern an der Fleischseite des Leders aufgerichtet, erfaßt und abgezogen werden. Da die Fasern an der Fleischseite des Leders nahezu wagerecht liegen und schräg nach abwärts im Leder wurzeln, eignet sich zum Aufrichten ein schräg nach abwärts gerichtetes kantiges Flacheisen, das stoßweise gegen die Fleischseite des Leders bewegt wird. Das Abziehen der Fasern erfolgt durch ein zangenartiges Werkzeug, das die gehobenen Fasern erfaßt und von der Fleischseite des Leders abzieht. Einen in seinen Eigenschaften denen von Rohseidestoffen ähnlichen, wasserechten und zugfesten Stoff gewinnt Friedrich Schmidt<sup>9)</sup> in der Weise, daß er tierische Eingeweide, z. B. Ochseneschlund, mit Formaldehyd behandelt. Ein vorhergehendes Trocknen verleiht den Eingeweiden die wertvollen Eigenschaften in besonders ausgeprägtem Maße.

Zahlreich sind die Neuerungen, die sich auf die Behandlung von Seide beziehen. Das Entschälen von Seidenkokons läßt sich nach einem Dr. Richard Blum und Dr. Max Buchner<sup>10)</sup> geschützten Verfahren durch Behandeln mit anorganischen kolloiden Stoffen in Gelform behufs Auflösung des die Fibrinfäden des Kokons verklebenden Sericins bewirken. Man reibt den Kokon mit den genannten Kolloiden ein oder legt ihn einige Zeit in diese. Einen Konditionierapparat erhielt Henry Baer und Co.<sup>11)</sup> geschützt. Bei ihm wird das zu trocknende Material um einen Hohlraum angeordnet, welcher sich über der Mündung des Zuführungskanals für die heiße Luft befindet und dessen Fortsetzung bildet, von welcher aus die Luft das Fasermaterial nach außen hin durchzieht. Der Hohlraum im Innern des Materials verengt sich von unten nach oben hin, in einem Vorwärmofen ist das Material in gleicher Weise wie im Trockner über der Mündung des Abzugsrohrs der Luft aus dem Trockner angeordnet. Das Entbasten von Seide wird nach einem Verfahren von Otto Hahn<sup>12)</sup> unter Benutzung einer durch alkoholische Verseifung pflanzlicher Öle gewonnenen alkoholischen Seifenlösung und einer kleinen Menge Soda vorgenommen, nach einem weiteren Patent desselben Erfinders<sup>13)</sup> werden zur Herstellung der alkoholhaltigen Seifenlösung statt der pflanzlichen Öle tierische Öle, pflanzliche oder tierische Fette oder die daraus durch Verseifung gewonnenen Fettsäuren verwendet, und an Stelle von Soda wird Pottasche benutzt. Wilhelm Buschhüter und Dr. Max Voigt entbasten Seide in der Weise, daß zum Benetzen der Seide während einer kurzen Netzdauer konzentrierte Seifenlösungen für sich oder im Gemisch mit Metalloxydalkalisalzen oder solchen Salzlösungen mit Ausnahme von Seifen benutzt werden, deren Säuren schwächer sind als die Aminosäuren des Seidenbastes, und die unter Umständen imstande sind, Sauerstoff abzugeben, und daß der durch das Dämpfen aufgeschlossene Bast entweder mit heißem Wasser oder mit den Lösungen der genannten Salze oder nach anderen Verfahren von der Seide heruntergewaschen wird<sup>14)</sup>. Zur Erzeugung von Schaumbädern, die u. a. auch zum Entbasten von Seide verwendet werden, benutzen Gebrüder Schmidt<sup>15)</sup> eine Flüssigkeit, der als Schaumbildner urinfreie oder urinhaltige menschliche oder tierische Fäkalien mit oder ohne Alkalien zugesetzt werden.

<sup>8)</sup> D. R. P. 296 467, Kl. 29a vom 18./2. 1916.

<sup>9)</sup> D. R. P. 310 430, Kl. 29b vom 16./8. 1917.

<sup>10)</sup> D. R. P. 296 609, Kl. 29b vom 5./7. 1916.

<sup>11)</sup> D. R. P. 298 754, Kl. 29b vom 23./8. 1916.

<sup>12)</sup> D. R. P. 298 265, Kl. 29b vom 5./12. 1915.

<sup>13)</sup> D. R. P. 299 387, Kl. 29b vom 2./4. 1916, Zus. z. D. R. P. 298 265.

<sup>14)</sup> D. R. P. 300 859, Kl. 29b vom 8./11. 1916, Zus. z. D. R. P. 291 159.

<sup>15)</sup> D. R. P. 300 515, Kl. 29b vom 28./11. 1916.

<sup>1)</sup> Ver. St. Amer. P. 1 218 573.

<sup>2)</sup> Ver. St. Amer. P. 1 197 495.

<sup>3)</sup> Österr. P. 74 188.

<sup>4)</sup> D. R. P. 302 808, Kl. 29b vom 30./1. 1916.

<sup>5)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) 1917, 120.

<sup>6)</sup> Angew. Chem. 29, I, 424 [1916].

<sup>7)</sup> D. R. P. 296 966, Kl. 29b vom 4./6. 1916.