

heblichen Mengen, tritt nach mehrtagiger Einwirkung eine Gerbung ein. Dabei verfärbt sich die Lösung und auch die Haut sehr stark, wie es ja auch schon Gerngross bei dem Protocatechualdehyd unter Zusatz von Soda oder in der damit gegeerten Haut festgestellt hat. Bei dem Resorcyl-Aldehyd tritt aber eine viel intensivere Dunkelfärbung ein, die auf die Bildung hochkolloider Systeme zurückzuführen ist, in ähnlicher Weise, wie sie auch schon bei Chinongerbung, auch schon ohne Sodazusatz, auftritt. Die Gerbung röhrt demnach nicht von der Aldehydgruppe her und auch von keiner chemischen Wechselwirkung der Haut selbst oder den Bestandteilen der Haut. Es ist demnach ganz richtig, wie Gerngross sagt, daß nicht die Aldehydgruppen bei diesen Polyphephenolen, sondern die Hydroxylgruppen für die Gerbung verantwortlich zu machen sind und zwar nach meiner Theorie gerade die in Orthostellung befindliche Hydroxygruppe, die über die Bildung von Chinon schließlich zu kolloiden huminartigen Verbindungen führt, und erst dann tritt der Gerbeffekt ein. Die Aldehydgruppe ist also in diesem Falle für die Gerbung ganz nebensächlich, und wenn auch nebenher mit den Spaltprodukten oder Aminosäuren der Haut eine Wechselwirkung zu Methylenaminosäuren eintritt, so sind diese wie bei allen anderen derartigen Kondensationsverbindungen wasserlöslicher Natur, die also zur Hervorbringung des Gerbeffektes, der auf die Wasserunlöslichkeit hinausläuft, gar nicht mit in Betracht gezogen werden können.

Auf Grund dieser chemischen Vorgänge und Veränderungen der o-Protocatechualdehydlösung in alkalischer Lösung sind auch die Adsorptionsversuche, die Gerngross noch weiter anführt, für den Gerbvgang selbst ganz nicht zu berücksichtigen, denn der gerbende Körper in dem Protocatechualdehyd ist ja letzten Endes nicht der Aldehyd selbst, sondern die infolge chemischer Veränderungen daraus entstehenden Verbindungen. Die sämtlichen von Gerngross am Schluß in der Zusammenstellung niedergelegten Feststellungen über den Nachweis von reaktionsfähigen basischen Gruppen im Kollagen einerseits und das Vorliegen von chemischen Reaktionen beim Gerbprozeß andererseits können als widerlegt und nicht stichhaltig betrachtet werden. Diese oder ähnliche Versuche wären nur dann von Bedeutung, wenn der Nachweis dafür vorläge, daß der Eiweißkörper, in diesem Falle die Hautsubstanz, ein einheitliches, chemisches Individuum wären. Das ist aber bisher in keinem Falle gelungen¹⁸⁾, und auch Gerngross hat diesen Beweis nicht angezettet. Er geht also bei der Erklärung dieser Versuche von einer Hypothese aus, die unrichtig ist, denn man kann sich sehr leicht von dem Gegenteil überzeugen, daß das Hautpulver aus einem Gemisch aller möglichen Einzelbestandteile der Eiweißkörper besteht, die in adsorbiertem Zustand festgehalten werden. Wahrscheinlich ist das Adsorptionsvermögen des unveränderten Eiweißkörpers im vitalen Prozeß gegenüber freien Aminosäuren und anderen Säuren sehr groß. Erst neuerdings hat Abderhalde¹⁹⁾ festgestellt, daß Aminosäuren gegenüber kolloiden Stoffen ein nicht unerhebliches Adsorptionsvermögen besitzen. Entsteht also aus dem Kollagen unter der Annahme, daß es im lebenden Körper aus einem einheitlichen Individuum besteht, irgend ein Abbauprodukt oder eine Aminosäure, so wird diese natürlich zunächst so viel durch Adsorption festgehalten oder nur so viel Anteile davon an Wasser oder andere Flüssigkeiten abgegeben, als an Überschuß oder zur Herstellung des Gleichgewichtes vorhanden ist. Mit der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der von der Haut an die adsorbierte Lösung abgegebene Substanzmengen habe ich mich ganz kürzlich in umfangreichen Arbeiten²⁰⁾ beschäftigt, und dadurch werden alle diejenigen Theorien, welche keine Rücksicht auf die eigentümlichen Zustandsverhältnisse der Haut nehmen, vollständig hinfällig und damit auch die Anschauung von Gerngross. In noch weiteren kommenden Arbeiten werde ich auch den Nachweis liefern, daß der Verlauf der Gerbvgänge ein ganz anderer ist, wie etwa bei den gewöhnlichen Adsorptionsvorgängen, wie man sie bei den Eiweißverbindungen gegenüber Säuren beobachtet.

Nach meiner Theorie lautet die Definition für die Ledersubstanz folgendermaßen:

Leder ist tierische Haut, deren Elementarteilchen in Form von submikroskopischen Misch- und Schichtkristallchen gegenüber hydrolytischen und fermentativen Einflüssen geschützt sind.

Ich werde demnächst Gelegenheit nehmen, an dieser Stelle noch einmal auf die Theorie der Gerbung zurückzukommen. [A. 84.]

¹⁸⁾ Vgl. Schulz, Allgem. Chemie der Eiweißkörper. Stuttgart 1907. S. 284, 295, 346, 347, 358.

¹⁹⁾ Fermentforschung II, Leipzig 1919. S. 74—225.

²⁰⁾ Moeller, Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption, Collegium 1920, Nr. 599 u. ff.; Ledertechn. Rundschau Nr. 12—14 1920.

Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung im Jahre 1919.

Von Dr. A. FÜRTH.

(Schluß von Seite 220.)

Gewinnung, Behandlung und Verwertung der Nebenprodukte.

Ammoniak. In einem Vortrag auf der 24. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft macht C. Bosch (Z. f. Elektrochem. 24, 361—369) interessante Mitteilungen über die Verarbeitung von Ammoniak auf Düngesalze. Er geht hierbei auch auf die Herstellung von Ammonsulfat aus Gaswasser, Gips und Kohlensäure, ferner aus Ammoniak und schwefliger Säure ein. Auch Superphosphat eignet sich zur Absorption von Ammoniak und gibt ein gutes Düngemittel. Ammonchlorid wird ebenfalls zu Düngzwecken dargestellt. Die Produkte der Ammoniakverbrennung werden zu Natrium-, Ammonium und Calciumnitrat verarbeitet. Letzteres wird in ein völlig lufttrockenes Pulver übergeführt, indem die 4 Mol. Krystallwasser durch Harnstoff ersetzt werden. Harnstoff, der auch aus Ammoniak und zwar aus einer Mischung von Ammoncarbonat mit Carbaminat durch Erhitzen hergestellt wird, ist an sich auch ein gutes Düngemittel für den Tabakbau. — Zur Entfernung von freier Säure aus dem Ammonsulfat schlägt J. T. Shepard (Chem. News 118, 232—233) vor, die Krystalle einem fein verteilten Wassernebel auszusetzen, durch den die anhaftende saure Mutterlauge genügend aber immerhin weniger als beim direkten Waschen, verdünnt wird. — Heinzen (J. f. Gasbel. 62, 30—31) beschreibt eine einfache, für kleine Gaswerke bestimmte Salzgewinnungsanlage, die mit Abfallsalzsäure oder Bisulfat und mit direkter Eindampfung arbeitet. — Eine für die Abtreibung des Ammoniaks aus Gaswasser geeignete Kolonne hat sich die Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen (D. R. P. 312 933) schützen lassen: sie besteht aus übereinander angeordneten Abteilen, in denen die Gase zwangsläufig durch Schleier der herabrieselnden Flüssigkeit geführt werden. Das Charakteristische ist hierbei, daß die Ringe mit zwei Arten von Tauchungen ausgerüstet sind.

Von den Verfahren zur Darstellung von Ammonsulfat aus Gips und Gaswasser wäre vor allem das von C. Otto & Co. (D. R. P. 299 622) zu erwähnen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das bei der Reaktion nicht umgesetzte Ammoniak des Gaswassers aus der entstehenden Sulfatlauge durch warmes gereinigtes Destillationsgas ausgetrieben und in den Gasstrom der Destillationsanlage zur Aufnahme weiterer Kohlensäure zurückgeleitet wird. — Die Chemische Industrie-Aktien-Gesellschaft und F. Wolf (D. R. P. 299 752) bringen die Kohlensäure unter Druck auf das Gips-Gaswassergemisch zur Einwirkung, um die Umsetzung dadurch zu beschleunigen. — Wesentlich ist eine Maßregel, die die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D. R. P. 300 724) bei diesem Verfahren trifft: Der Gips wird bei 300° gebrannt, wodurch der resultierende Kalkschlamm sich besser filtrieren läßt. — Nach D. R. P. 299 621, welches eine Reaktionskolonne zur Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips zu Ammonsulfat betrifft, setzen C. Otto & Co. der Gipsaufschämmung indifferenten Stoffe wie z. B. Kochsalz zu, um die Lösungsfähigkeit des Gipses zu erhöhen, und wählen die Konzentration der Gipsaufschämmung so, daß ein großer Teil des entstandenen Ammonsulfats in fester Form im Schlamm bleibt. Den Ammoniak- und Kohlensäuredämpfen wird so viel gespannter Wasserdampf zugemischt, daß die entstehenden Laugen ammoniakfrei sind, und eine günstige Temperaturerhöhung im Apparat erzielt wird. — Das D. R. P. 309 975 betrifft eine Verbesserung der Kolonne derselben Firma, bei der der drehbare innere Teil, welcher Tassen, Dampfhauben oder Schaber trägt, aus einem Hohlzylinder besteht, der aus einzelnen Ringen zusammengesetzt ist. — Zur Geschichte der Ammonsulfatgewinnung mit Hilfe von Gips stellt übrigens A. Sander (Chem.-Ztg. 43, 661) fest, daß schon vor 100 Jahren Ammonsulfat in der K. Salmiakfabrik Nußdorf als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salmiak aus Ammoncarbonat und Gips gewonnen wurde. — Da nach dem D. R. P. 315 622 der Badische Anilin- und Soda-fabrik aus Ammonsulfat durch Erhitzen mit heißen Flammengasen Ammonbisulfat erzeugt wird, welches in vielen Fällen statt freier Schwefelsäure verwendet werden kann, so erscheint auch damit ein Weg gegeben, der Schwefelsäurenot zu steuern. — Als Ersatz für Ammonsulfat wird neuerdings Ammoncarbonat empfohlen, das aber für Düngezwecke bisher wegen seiner Hygroskopizität und Unbeständigkeit nicht geeignet war. Nach einem Verfahren des Österreichischen für chemische und metallurgische Produktion (D. R. P. 313 827), das in einer Nachbehandlung des krystallinisch gefällten Bicarbonats mit Kohlensäure unter Druck (2—3 Atm.) und Brikettieren vor oder nach der Kohlensäurebehandlung besteht, wird das Salz in geruchloser, beständiger Form erhalten.

Die Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen (D. R. P. 313 928) hat sich ein Verfahren zur kon-

tinuierlichen Entsäuerung des Gaswassers schützen lassen, nach welchem das durch teilweise Entsäuerung entstehende Gasgemisch durch Waschen von Ammoniak befreit und als reines Schwefelwasserstoff-Kohlensäuregemisch abgeführt, das hauptsächlich ammoniakhaltige Waschwasser, aber in den Entsäuerer zurückgeführt wird. Das aus der Waschkolonne austretende Reinammoniak wird in hochkonzentrierte Ammoniaklösung übergeführt, die zum Waschen der gekühlten Dämpfe benutzt wird, so daß die Waschlauge nur Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthält, wobei die schwefelwasserstoffreiche Lauge im oberen Teil, die kohlensäurerichere im unteren Teil der Kolonne abgezogen wird. — A. M. R. S. D. (J. Soc. Chem. Ind. 37, T. 230—232) erörtert die Verlustursachen bei der Herstellung von konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, die zurückzuführen sind auf eine neue Verarbeitungsart des Gaswassers, die seit dem Kriege geübt wird. — Nach A. Thau (Glückauf 53, 241—243) lassen sich im Ammoniakgewinnungsbetriebe erhebliche Bleiersparnisse erreichen, wenn die Sättiger mit säurefesten Zementplatten ausgemauert werden, wenn man die Laugeabtropfbehälter aus Beton herstellt, und wenn für die Ejektoren, Abtropfpfannen, Säureleitungen andere widerstandsfähige Metalle verwendet werden.

Bisher war man der Ansicht, daß das dem Salz die bläuliche Färbung verleihende Berlinerblau im Sättiger durch Reaktion auf das in der Schwefelsäure enthaltene Eisen entsteht. A. Thau (Glückauf 53, 42—44) widerlegt diese Anschauung und führt die Bildung auf eine vorangegangene Schwefeleisenentstehung in der Oberkolonne des Abtreibers und der Ammoniakdampfleitung zurück. — Die Möglichkeit der Ammoniakgewinnung in Teerdestillationsbetrieben bespricht C. R. Woodward (Chem. Met. Eng. 18, 299—301). Da das durch Destillation erhaltene Ammoniak zu 99% als freies Ammoniak vorhanden ist, so erübrigt sich die Verwendung von Kalk bei der Konzentration. — Eine Methode zur Reinigung der Ammoniakabwasser gibt W. Domini (Metan 2, 13—17) an.

Benzol. T. P. A. (Umschau 23, 312—314) beschreibt die Benzolgewinnung aus Kohlendestillationsgasen an Hand von Abbildungen. — Über die diesbezüglichen Verhältnisse in den Gaswerken von Paris und Umgebung informiert ein Aufsatz von L. Lindet (Bll. Soc. encour. ind. nat. 131, 133—137). — Eine Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von gesättigtem Waschöl der Benzolfabrikation ohne Anwendung von Dampf hat sich C. Weirauch (D. R. P. 316 653) schützen lassen; als Heizmittel kommt ein Gemisch von Luft und rauchfreiem Feuergasen zur Verwendung, das in parallelen Abzweigungen alle Abteilungen durchströmt, während sich über dem Heizraum jeder Abteilung ein Kolonnenauflauf erhebt, aus dem das Rückflußkondensat der folgenden Abteilung zufließt. — A. Baril (Chimie et Industrie 2, 1013—1016) und Ch. Berthelot (Chimie et Industrie 2, 1017—1023) beschreiben die Gewinnung und Rektifizierung des Benzols und die hierbei verwendeten Apparate. — Über die Benzolgewinnung aus italienischen Erzeugnissen, und zwar einerseits aus Leuchtgas, andererseits aus einem an sich nicht verwertbaren Rohpetroleum von Ripi, Provinz Rom, berichtet A. G. Rodano (Annali Chim. Appl. 8, 7—11 u. 10, 23—26). — Ein Verfahren zur Gewinnung von leichten Kohlenwasserstoffen aus schweren durch kontinuierliche Destillation unter einem Druck von 20—50 Atm. haben E. Graeffe und R. v. Walther (D. R. P. 303 883) ausgearbeitet. Durch Anwendung großer Gas- und Dampfräume bleiben die erzeugten Gase und Dämpfe unter hohem Druck lange miteinander in Berührung, so daß der bei der Aufspaltung gebildete Wasserstoff sich an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe anlagern kann. — Über Benzol als Motorenbrennstoff, namentlich in Mischung mit Alkohol und Benzin, haben F. Ancker (Z. f. Spiritus-Ind. 42, 105) und H. Brach (Ölmotor 8, 65—69) geschrieben. Zur Entwässerung von Benzol für Kraftwagenbetrieb empfiehlt Ad. am (Autotechnik 8 Heft 4, 2—4) Filtrieren durch einen Trichter mit Hirschledereinlagen. — Die Bestimmung von Benzol in Rohbenzol führt W. J. Jones (J. Soc. Chem. Ind. 38, T. 128—130) so durch, daß er das Rohbenzol mit so viel Reinbenzol versetzt, daß der Gefrierpunkt auf 0—1° steigt, wo er dann dem Gehalt an Benzol proportional ist. Aus den Gewichten und den Gefrierpunkten wird der Gehalt an Benzol berechnet. F. B. Jones (J. Soc. Chem. Ind. 37, T. 324—327) gibt eine Anleitung zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Toluol und Paraffin in reinen Handelsbenzolen mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung gegenüber reinem Benzol, die bei Gegenwart von höchstens 4% dieser Stoffe nahezu proportional den Gewichtsprozenten der gelösten Stoffe ist.

Steinkohrenteer. Einen Überblick über die Bestandteile des Steinkohlenteers und die daraus gewinnbaren Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Patentliteratur gibt P. E. Spielmann (Chem. Trade Journ. 62, 471—472 ff.). — Auch Noelting (Chimie et Industrie 1, 66—70) beschäftigt sich mit diesem Gegenstand. — Um möglichst wasserfreien Teer zu gewinnen, führen Louis Schwarz & Co. (D. R. P. 312 776) das heiße Teer-Wassergemisch einer Rückkühlwanlage (Gradierwerk oder Kaminkühler) zu, in welcher durch Verdunstung und Abkühlung der Mischung in Berührung mit bewegter Luft die Entziehung des Wassers erfolgt. Ref. verspricht sich von diesem Verfahren wenig, da das Wasser besonders dort, wo es so innig mit den Teerteilchen

vermischt ist wie im Generatoreer, durch Verdunstung nicht abgeht. — Nach einem Verfahren von E. Wirth (D. R. P. 303 273) wurden bei der Reinigung des Teers hochmolekulare harzartige Basen gewonnen und zwar so, daß der Teer nach Entziehung der Phenole zuerst mit stark verdünnter und dann erst mit mäßig konzentrierter Säure gewaschen wird. Dieses Verfahren wird nach D. R. P. 304 306 auch auf schwere Teeröle angewendet. — Nach Mitteilung von E. Glaser (Seife 4, 109—110) wird das Säureharz zur Gewinnung von Cumaronharz benutzt. — W. Schmidt und E. Heuser (D. R. P. 316 258) laugen den Teer mit Wasser aus und unterwerfen den zurückbleibenden Teer der Verseifung. — Über die Eigenschaften der aus dem Steinkohlenteer hergestellten Teerfette gibt K. Bruhn (Stahl u. Eisen 39, 402—406, 469—474) eine zusammenfassende Darstellung. — Teerfett eignet sich allein wegen seines Anthracengehaltes und seiner geringen Viscosität schlecht zu Schmierzwecken. Durch Mischung mit Mineralöl verschwinden diese Nachteile (Feuerungstechnik 7, 104—105). Zur Verhütung von Erkrankungen beim Arbeiten mit den Teerfetten sind, wie P. M. Grempe betont (Braunkohle 13, 164—165), die vom Reichsgesundheitsamt vorgeschlagenen Maßnahmen möglichst zu befolgen, als da sind: besondere Arbeitskleidung, möglichste Vermeidung des Beschmutzens der Hände mit den Schmiermitteln, Einfetten der Haut usw. — Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Teerölen für kolloidale Schmierstoffe, wie Graphit, schlägt W. A. Ostwald (D. R. P. 312 376) Zusatz alkalischer Stoffe, besonders von Magnesiumhydroxyd zwecks Neutralisation der Öle vor. — Nach einem Verfahren der Röchlingschen Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H. und R. Schröder (D. R. P. 315 554) werden Schmieröle aus dem Teer so hergestellt, daß bis 200—250° destillierter Teer in heißem Zustande in einem Extrakteur mit Calciumoxyd oder anderen die Harzsäuren bindenden Chemikalien zusammengebracht und nach dem Erkalten mit Alkohol mehrere Stunden gerührt wird. Aus der alkoholischen Ölösung entfallen durch fraktionierte Destillation im Vakuum hochgradige Schmierprodukte. — Auf anderer Grundlage beruht das Verfahren von H. Klever (D. R. P. 301 774, 301 775, 301 776 und 301 777): unter Druck werden die Teeröle auf 250—350° erhitzt, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren. Der Druck kann auch durch Luftabschluß oder Gegenwart einer indifferenten Gasatmosphäre ersetzt werden, wobei den kondensierenden Dämpfen die Möglichkeit des Rückflusses gegeben ist. — Die Verwendung von Rohteer als Dieselmotorenbrennstoff findet immer mehr Verbreitung, so berichtet R. Ehrlacher (J. f. Gasbel. 62, 37) über einen Dieselmotorbetrieb mit Rohteer in Meiningen, O. Scherl (J. f. Gasbel. 61, 493—495) über Verwendung von Kammerfenteer bei den Dieselmotoren des Wasserwerkes Hamburg. H. Moore (Engineering 198, 167—168) erörtert allgemein die Eignung von Rohteer für diesen Zweck an Stelle von Petroleumdestillaten. — Ein sehr einfaches Verfahren zur Verbesserung von zum Dieselmotorenbetrieb bestimmten Teeröl gibt F. Raschig (D. R. P. 315 030) an: Das Teeröl wird mit geeigneten Mengen Wasser ausgeschüttet und dann die wässrige Schicht von dem gereinigten Teeröl getrennt. Dadurch werden die chlorhaltigen Verbindungen beseitigt. — Eine große Anzahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit dem Ersatz der Kohlen- durch die Teerölfeuerung in technischen Betrieben. F. Ingurnd (Sprechaal 52, 70—72) verspricht sich dadurch eine Milderung der Kohlennot, schon deswegen, weil das Teeröl, abgesehen von dem Heizwert von 8000 bis 9000 WE., einen dreimal höheren Nutzeffekt hat im Vergleich zu einer Kohle von mittlerer Qualität. Weitere Vorteile wie billigere Kesselbedienung, sauberer Betrieb u. a. führt R. Heuß (Z. d. Bayr. Revisionsverw. 23, 1) an, ohne sich (Z. d. Bayr. Revisionsverw. 23, 17, 39) den Nachteilen, wie hohem Preis und dergleichen zu verschließen. — A. Schmidt (Tonind.-Ztg. 43, 308—310) beschreibt einige Teerölfeuerungen für Flammenrohrkessel und Drehrohröfen der Firmen Fellner und Ziegler, Frankfurt a. M. — Maike (Wochenschr. f. Brauerei 36, 211—213) weist auf die Gefährlichkeit des Teerölbetriebes hin. Die Gefahr besteht in erster Linie in der Entstehung zerknallbarer Gase, die bei Verlöschen oder Abreißen der Flamme stattfinden kann (Z. f. Dampfk. Betr. 42, 341—342). Einen solchen Fall behandelt R. Heuß (Allgem. Z. f. Bierbrauerei 47, 235—237), bei dem das Auslöschen der Heizflamme durch schlechten Zug verursacht wurde. — A. Fischer (J. f. Gasbel. 62, 510—513) erstattet Bericht über die während des Krieges entstandene Industrie der Pechverkokung zum Zwecke der Herstellung von Elektrodenkohlen. — Ein anderes Verwertungsverfahren von Pech ist das von W. Herrmann (D. R. P. 314 996): Der bei hoher Temperatur verflüssigte Pech wird mittels Düsen in Retorten eingestäubt, die von heißen Gasen oder überhitztem Wasserdampf durchströmt werden. Die Pechtröpfchen geben bereits im Fluge Gase und Dämpfe ab und treffen schon in festem Zustande auf die mit Koks bedeckten Retortenwände auf, so daß ein lockerer Koks entsteht, der sich leicht entfernen läßt. — Über technische Asphalt- und Pechpräparate, ihre Herstellung und ihre Eigenschaften macht E. J. Fischer (Kunststoffe 10, 1—3 ff.) Mitteilungen, die durch eine tabellarische Übersicht der Patentliteratur ergänzt. — Die als „Teerkrankheit“ bekannte, unter Arbeitern von Brikett-

fabriken auftretende Hautkrankheit wird von A. d. B a g e t und A. S l o s s e (Compt. rend. **168**, 704—706) als Arsenvergiftung angesprochen. — Eine schnelle Methode zur Wasserbestimmung im Teer gibt P. S m i t (Chem. Weekblad **16**, 852—854) an; es ist eine Destillationsmethode, nur daß von der angewandten Menge ein Teil im ganzen erhitzt wird, während der Rest in kleinen Mengen so zugegeben wird, daß die Temperatur im Destillationsgefäß nicht unter 100° fällt. — Auch W. S p a l t e h o l z (Chem. Weekblad **15**, 1546 bis 1548) beschreibt eine Wasserbestimmungsmethode. — H. J. W a t e r m a n n und F. H. C. B a r k h u y s e n (Chem. Weekblad **16**, 1251—1257) üben Kritik an dem Kohlenstoffbestimmungsverfahren im Teer, wie es die niederländische Reichskohlenverteilung vorschreibt, und geben die Ergebnisse anderer Methoden an, die sich nach ihrer Ansicht besser eignen. — J. M. W e i s s (J. Ind. Eng. Chem. **10**, 817—823, 911—916, 1006—1012) teilt eine Reihe von Untersuchungsverfahren mit, die in der amerikanischen Kohlenteerindustrie üblich sind. — H. G. C o l m a n und E. W. Y e o m a n (J. Soc. Chem. Ind. **38**, T. 57—68, 152) besprechen die Grundlagen und die Ausführung der Benzol-, Toluol- usw. Bestimmung im Kohlenteer und in den Zwischenprodukten der Teerdestillation und teilen ihre diesbezüglichen Erfahrungen mit. — Die Bedeutung physikalischer Methoden für die Kohlenteerindustrie erörtert W. J. H u f f (J. Ind. Eng. Chem. **10**, 1016—1019). —

T i e f t e m p e r a t u r t e e r. H. S t r a c h e und M. D o l c h (Montan. Rundsch. **11**, 409 ff.) veröffentlichen die Ergebnisse einer ausgedehnten Untersuchung über die Zusammensetzung von Braunkohletereinen, hauptsächlich von Vorkommen der ehemaligen österr.-ungarischen Monarchie. Die Untersuchung erfolgte nach dem von F. F i s c h e r angegebenen Verfahren. — W. S c h n e i d e r hat (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 150—163), um eine möglichste Annäherung der böhmischen Braunkohle an die Steinkohle festzustellen, das Bitumen von zwei böhmischen Braunkohlen untersucht; es haben sich aber hierbei nur Ähnlichkeiten mit der deutschen Braunkohle ergeben. — Über den Stand der Schmierölherstellung aus Urteer gibt die M i n e r a l ö l v e r s o r g u n g s g e s e l l s c h a f t in ihren Täglichen Ber. über die Petroleumind. **1919**, Nr. 26, Kenntnis. — Die A l l g e m e i n e G e s e l l s c h a f t f ü r C h e m i s c h e I n d u s t r i e (D. R. P. 310 653) erhält aus der hochsiedenden Fraktion des Urteers ein viscoses Schmieröl, indem die Fraktion nach Befreiung von ihren sauerstoffhaltigen Bestandteilen mit flüssiger schwefliger Säure behandelt, und die dabei entstehende Lösung von dem sich abscheidenden Paraffin getrennt wird. Das Produkt soll eine Viscosität bis zu 10° E. bei 50° haben. — F. F i s c h e r und W. G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 39—45) haben aus der Fraktion 200—300° eines Steinkohlenurteers ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Paraffin abgesondert. — Bei der langsamen Zersetzungsdestillation haben F. F i s c h e r und W. S c h n e i d e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 122—149) aus Braunkohletere durch Spaltung der hochmolekularen, über 300° siedenden Anteile auch Benzine mit teilweise unter 100° siedenden Teilen erhalten. Diese Benzine haben dem Petroleumbenzin gegenüber die Nachteile des scharfen, auch durch Raffination nicht zu entfernenden Geruches und des hohen Gehaltes an ungesättigten Verbindungen. — Versuche von W. G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 46—65) über die Gewinnung von Leuchttönen, Treibölen und dergleichen aus Steinkohle haben ergeben, daß sich aus den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenurteers die gleichen Produkte herstellen lassen wie aus Braunkohlenschwefelteer. — Die Frage, ob sich aus den Bestandteilen des Steinkohlenurteers Cumaronharz gewinnen läßt, beantworten G l u u d und B r e u e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 238—242) auf Grund ihrer Versuche dahin, daß sich aus den Kohlenwasserstoffen der Fraktion 155—185° dieses Harz nicht herstellen läßt, daß jedoch die Phenole des Urteers bei Krackdestillation und Verarbeitung der in Frage kommenden Fraktion Cumaronharz ergeben. Daraus wird geschlossen, daß die Cumaronharze ihre Bildung in erster Linie der Überhitzung von primär gebildeten Urteerphenolen verdanken. — F. F i s c h e r und G l u u d (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 109—121) haben ferner die Eigenschaften und die Verwendbarkeit der aus Urteer durch einfache Destillation ohne Entfernung der Phenole erhaltenen Produkte festgestellt. — Was die Unterschiede des Braunkohlenurteers von gewöhnlichem Schwefelteer anlangt, so sind dieselben nicht so groß, wie die Unterschiede zwischen Steinkohlenurteer und gewöhnlichem Steinkohletere. Sie sind mehr quantitativer Natur, wie F. F i s c h e r und W. S c h n e i d e r (Ges. Abh. z. K. d. K. III. 200—212) gefunden haben. Zur raschen Orientierung dient ein Verfahren, das die quantitative Bestimmung des in Petroleumäther unlöslichen gestattet: Braunkohlenurteere ergeben einen höheren Prozentgehalt an Unlöslichem (über 30%) als andere Braunkohletere (unter 10%). Von Steinkohlenurteer unterscheidet sich Braunkohlenurteer durch seine Konsistenz und durch seinen Methoxygehalt. — E. E r d m a n n (Braunkohle **17**, 425—428, 435—437) macht den Vorschlag, Braunkohletere mit Hilfe von Aceton aufzuarbeiten, eine Methode, die vorher aber auch schon von F. F i s c h e r, W. G l u u d, W. S c h n e i d e r und H. T r o p s c h angewendet worden ist. — Eine andere, vielversprechende Verwertungsart von Braunkohletere ist die Oxydation der Braunkohlen-

teeröle zu Fettsäuren und Verarbeitung der letzteren zu Seifen. Es kommen hier vor allem die Patente von C. H a r r i e s, E. A l b r e c h t und R. K o e t s c h a u (D. R. P. 314 745, 314 746, 314 747) in Betracht, ferner die Versuche von B e r g m a n n (Angew. Chem. **31**, I, 69), der Paraffin mit Luft zu Fettsäuren oxydiert hat.

N a p h t h a l i n. Aus hydrierten Naphthalinen oder Naphthalinabkömmlingen werden durch Polymerisation Verbindungen erhalten, die als Schmierölsatz dienen können. Das Verfahren zur Herstellung dieser Körper ist der T e t r a l i n G. m. b. H. (D. R. P. 309 178) geschützt. — Die Verwertung von Naphthalin zur Energieerzeugung in Naphthalinmotoren ist schon bekannt. Eine von F. S c h r ö d e r (D. R. P. 312 189) konstruierte Maschine benutzt als Wärmeträger des zum Schmelzen des Naphthalins dienenden Wärmestromkreises eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt über 100°. Dieser Wärmestromkreis wird als Wärmequelle für den zum Anwärmen der Maschine dienenden Wasser als Wärmeträger führenden Wärmestromkreis verwendet.

G a s r e i n i g u n g s m a s s e. A. H u t i n (Rev. de chimie ind. **27**, 147—150) beschreibt drei Methoden zur Verarbeitung von Gasreinigungsmaße: 1. Gewinnung von Schwefel, Ammoniak, Rhodansalzen und Ferrocyaniden, 2. Gewinnung von unreinem Schwefel neben den Salzen wie in 1. und 3. Wiedergewinnung des Schwefels als SO_2 oder in Form von Polysulfiden. — Da die Bestimmung des Schwefels in ausgebrauchter Masse mit Schwefelkohlenstoff zu hohe Resultate gibt, so schlägt W. D i a m o n d (J. Soc. Chem. Ind. **37**, T. 336—337) eine Vorbehandlung mit Benzol vor. Die Benzolauszüge müssen aber, da sie Teile von Schwefel enthalten, zur Bestimmung desselben oxydiert, und der S als $BaSO_4$ gewogen werden. — T w i s s e l m a n n (Chem. Ztg. **42**, 558) bestimmt den Reinschwefel, indem er aus einem Teil des Schwefelkohlenstoffextraktes den Schwefel durch Erhitzen sublimiert und den Rückstand wägt. — Eine Verbesserung des D r e h s c h m i d t s e n Extraktionsaufsatzes zur Schwefelextraktion beschreibt K. F u n c k (Chem. Ztg. **42**, 534). [A. 112.]

Über Essigsäureabspaltung aus Holz und Lignin.

(Erwiderung auf die Mitteilungen von H a n s P r i n g s h e i m und H a n s M a g n u s¹).

Von C A R L G. S C H W A L B E und E R N S T B E C K E R.

(Mitteilungen aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.)

(Eingeg. 5.8. 1920.)

In der in der Überschrift erwähnten Mitteilung von P r i n g s h e i m und M a g n u s beanstandeten die Verfasser vor allem, daß wir angeblich ihre Arbeit nach einem Zentralblattreferat kritisieren hätten. Dieser Vorwurf trifft aber keineswegs zu. Unsere Kritik bezog sich auf die mit einem Vorwort von P r i n g s h e i m im versehene Sonderschrift von M a g n u s: „Theorie und Praxis der Strohauflösung“, nicht aber auf ein Zentralblattreferat, das uns erst während der Korrektur bekannt wurde. Unsere kritischen Ausführungen betrafen ferner nicht, wie P r i n g s h e i m und M a g n u s ausführen, den Vergleich zwischen Weißbuchenholz- und Nadelholzlinin, sondern denjenigen zwischen Kiefer- und Strohlinin, ein Vergleich, der in der erwähnten Schrift von M a g n u s gezogen worden ist.

Unsere von P. und M. beanstandete Kritik richtet sich gegen die Zulässigkeit einer Umrechnung von Acetylausbeute auf Ligningehalt. Wenn P. und M. aus dem Ligningehalt des Strohes mit 23% und der zugehörigen Essigsäureausbeute von 4,9% folgern, daß man bei Kiefer mit 30% Ligningehalt 5,7% Essigsäure zu erwarten habe, so behaupten sie doch damit, daß man aus dem Ligningehalt auf Essigsäureausbeute schließen darf. Wir aber fanden, daß bei viel vorhandenem Lignin die Essigsäureausbeute, z. B. im Fichten- und Kiefernholz, weit geringer sein kann, als bei einem weniger Lignin enthaltenden Laubholz, wie Birke, Buche und Pappel, ein Befund, der die uns damals noch nicht bekannten Ergebnisse in der zweiten Arbeit von P. und M. bestätigt.

Von dieser von uns bekämpften Anschauung der Zulässigkeit einer Umrechnung sind P. und M. in der neueren Abhandlung in der Z. f. physiol. Chem. — die uns unter den gegenwärtigen schwierigen Zeitverhältnissen erst jetzt im Original zugänglich geworden ist — offenbar völlig abgekommen. Auch P. und M. sind jetzt der Meinung, daß niedriger Ligningehalt mit hoher Essigsäureausbeute und umgekehrt hoher Ligningehalt mit niedrige Essigsäureausbeute, parallel gehen können.

Im übrigen können wir uns der Beweisführung von P. und M. in ihrer Erwiderung²), daß unsere nach der Methode von S c h o r g e r ermittelten Werte „falsch sind, weil die ganze Methode falsch sein muß und ganz einfach nicht die Abspaltung der Gesamtmenge

¹ P r i n g s h e i m und M a g n u s, Angew. Chem. **33**, 56 [1920], Nr. 18.

² Angew. Chem. **33**, 56 [1920].