

Technologie der Holzverkohlung

unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung
von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den
Erstlingsdestillaten

Von

M. Klar

Vorstand der Chemischen Werke Henke & Baertling, Aktiengesellschaft Holzminden
(Holzdestillationsprodukte)

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Manuldruck 1923

Mit 49 Textfiguren



Berlin

Verlag von Julius Springer

1910

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright by Julius Springer in Berlin.
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition

ISBN-13: 978-3-642-98496-9 e-ISBN-13: 978-3-642-99310-7
DOI: 10.1007/978-3-642-99310-7

Vorwort zur ersten Auflage.

Der mit jedem Jahre sich steigernde Konsum der reinen Holzdestillate — Essigsäure, Aceton und Methylalkohol — und vor allen Dingen die Verwendung der reinen Essigsäure als Speiseessig, welche erst das große Publikum mit den Produkten der Holzverkohlungsindustrie in nähere Fühlung brachte, hat diese Industrie auch weiteren Kreisen bekannt gemacht und Interesse hierfür in allen holzreichen Ländern erweckt.

Die Holzverkohlungsindustrie interessiert in erster Linie Industrielle oder Waldbesitzer, denen es darauf ankommt, Waldbesitz mit größtmöglicher Rente auszunutzen. Hierfür ist unter bestimmten Verhältnissen die Verkohlung des Holzes und die Überführung desselben in relativ hoch bewertete und in bezug auf Transport wenig beschränkte Produkte geeignet.

Die anscheinend günstigen Chancen dieser Industrie geben deshalb Veranlassung, daß häufig die Frage der Errichtung einer derartigen Anlage erwogen wird.

Um dies aber in ernster Weise tun zu können, ist es für den Laien eine unerläßliche Bedingung, sich zunächst über das Wesen dieser Industrie, ihre modernen Arbeitsmethoden, Anlagebedingungen, Rentabilitätsaussichten usw., kurz über all die Punkte zu informieren, welche dafür entscheidend sind, ob die jeweilig vorhandenen lokalen Verhältnisse der Errichtung einer solchen Anlage günstig sind oder nicht.

Hierzu reicht aber die vorhandene sehr spärliche Literatur nicht aus, und außer dem seiner Zeit wohl völlig sachgemäßen, aber jetzt vollkommen veralteten Werke von Dr. Eduard Aßmus: „Die trockene Destillation des Holzes und Verarbeitung der durch dieselbe erhaltenen Rohprodukte auf feinere“, Verlag von Julius Springer, Berlin 1867, gibt es meines Wissens überhaupt kein Werk, welches die heute üblichen Arbeitsmethoden der Holzverkohlung in einer Weise behandelt die in der oben erläuterten Art eine umfassende Orientierung über den Stoff zuließe.

Auch die in einzelnen Zeitschriften erschienenen, das vorliegende Thema überdies meist nur einseitig behandelten Arbeiten sind schwer zugänglich.

Von der Zweckdienlichkeit eines derartigen Werkchens überzeugt und gestützt auf eigene praktische Erfahrungen in der Holzverkohlungs-

Industrie und Reindarstellung der Endprodukte, kam ich deshalb gern einer Aufforderung der Verlagsbuchhandlung von Julius Springer, Berlin, nach, eine zeitgemäße Technologie der gesamten Holzverkohlung und ihrer Reinprodukte zu bearbeiten.

Dabei habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, nur die wirklich ausgeübten Arbeitsmethoden zu berücksichtigen, und von diesen wiederum nur die, welche ich in eigener Praxis zu beurteilen Gelegenheit hatte.

Das vorliegende Buch soll dann die weitere Aufgabe erfüllen, die in diese Industrie neu eintretenden Beamten, speziell den jungen Chemiker, Ingenieur oder Kaufmann über die Art ihrer Tätigkeit und der ihrer harrenden Aufgaben zu informieren, und ich hoffe, auch dieses Ziel in befriedigender Weise erreicht zu haben.

Obgleich es eine selbstverständliche Voraussetzung ist, daß sicher und rationell arbeitende Anlagen nur aus der Hand des bau- und betriebserfahrenen Fachmanns hervorgehen können, so habe ich doch den Inhalt des Werkchens in bezug auf Betriebs- und Anlagedispositionen so weit ausgedehnt, daß auch der weniger Erfahrene darin diejenigen Informationen findet, welche für den Laien erforderlich sind, damit er nicht durch Erwerb von veralteten Plänen, veralteten oder im Gegensatz hierzu überhaupt noch nicht ausprobierten Arbeitsmethoden, welche von unberufener Seite vielfach unter dem Mantel des Geheimnisses zum Angebot gelangen, nicht zu unberechenbarem Schaden kommt.

Wenn es mir auch noch gelungen sein sollte, dem Fachmann in dieser und jener Hinsicht Anregungen geboten zu haben, welche, von erfahrener Hand weitergeführt, einen Ausbau der jedenfalls noch verbesserungsfähigen Arbeitsmethoden zur Folge haben könnte, so würde ich die mir gestellte Aufgabe als ganz erfüllt betrachten, und in dieser Hoffnung übergebe ich das Buch der Öffentlichkeit.

Hannover, im April 1903.

M. Klar.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste Auflage der Technologie der Holzverkohlungs-, welche 1903 erschienen ist, war bereits im Jahre 1907 vergriffen, so daß an die Bearbeitung einer zweiten Auflage herangetreten werden mußte.

Seit der Zeit des ersten Erscheinens des vorliegenden Werkes und der Bearbeitung der zweiten Auflage desselben hat die Holzverkohlungsindustrie sowohl was die Verkohlung selbst anbelangt, als auch in bezug auf die Aufarbeitung der flüchtigen Holzdestillationsprodukte ganz bedeutende Fortschritte gemacht, so daß ich mich genötigt sah, nicht nur eine vollständige Umarbeitung der ersten Auflage vorzunehmen, sondern auch den Umfang bedeutend zu erweitern.

In der ersten Auflage hatte ich mich im wesentlichen darauf beschränkt, Monographien der zurzeit geübten Fabrikationsmethoden zu geben, ohne im allgemeinen näher auf die Gesetze einzugehen, welche den verschiedenen Arbeitsmethoden zugrunde liegen.

Dabei hatte ich bereits die Ansicht ausgesprochen, daß die zur damaligen Zeit geübten Arbeitsmethoden sicherlich noch verbesserungsfähig sind. Wie oben schon erwähnt, hat die Holzverkohlungsindustrie in dieser Richtung einen großen Schritt vorwärts getan, sie hat die Zeit von 1903—1909 eifrig dazu benutzt, die vorhandenen Fabrikationsmethoden auszubauen und zu verbessern, um auf diese Weise den hohen Ansprüchen, welche an diese Industrie gestellt werden, gerecht werden zu können.

Ich darf für mich wohl in Anspruch nehmen, in Ausübung meiner Tätigkeit auch einen Teil nach dieser Richtung hin beigetragen zu haben, so z. B. durch die Einführung des Teerscheideverfahrens nach dem D. R. P. 189303, die Nutzbarmachung kostenloser Wärmequellen von Holzverkohlungsanlagen zur Destillation von Holzessig und Konzentration von Acetalösung (D. R. P. 193382), die kontinuierliche Herstellung konzentrierten Rohholzgeistes aus schwachen Lösungen und ebenso auch die mechanische Eintrocknung des essigsuren Kalkes direkt aus der Lösung, die Herstellungsmethoden von Aceton (D. R. P. 134977) und Formaldehyd (D. R. P. 106495).

Bei allen diesen Fabrikationsverbesserungen war mein Augenmerk darauf gerichtet, eine größere Wärmeökonomie herbeizuführen, denn gerade nach dieser Richtung hin ließen die mit der Holzdestillation zusammenhängenden Arbeitsmethoden noch viel zu wünschen übrig. Die praktischen Resultate, welche die nach oben genannten Verfahren arbeiten-

den Anlagen erzielen, haben mir gezeigt, daß ich mich auf dem richtigen Wege befunden habe.

Ich hatte ferner reichlich Gelegenheit, meine Erfahrungen durch in Ausübung meiner Tätigkeit bei der Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, ausgeführte Neubauten und Rekonstruktionen einer großen Anzahl von Holzverkohlungsanlagen zu vermehren, und nicht minder trugen meine Reisen in die holzverkohlenden Gebiete Europas und der Übersee, sowie die Besichtigung einer großen Anzahl der bedeutendsten Holzverkohlungsanlagen in allen Ländern dazu bei, mir eine vielseitige Anschauung von der Holzverkohlungsindustrie und ihrer Nebenzweige zu verschaffen. Durch die spezielle Art meiner Tätigkeit in der Holzverkohlungsindustrie steht mir naturgemäß ein reichhaltiges Material zur Verfügung, dessen Benutzung mir meine Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, in liebenswürdiger Weise gestattet hat.

Was nun die inzwischen erschienene Literatur anbelangt, so sind in dem Jerne Kontorets Annaler, der Zeitschrift des schwedischen Holzkohlensyndikates, eine Anzahl sehr hübscher und eingehend behandelter Aufsätze sowohl über die schwedische Holzverkohlungsindustrie an sich, als auch über die Vorgänge bei der Holzdestillation und bei der Aufarbeitung der Nebenprodukte erschienen, Arbeiten, die ich gern mit verwertet und deren Quelle ich an den betreffenden Stellen speziell angegeben habe.

Ebenso erschien eine Arbeit, ausgeführt von Wislicenus und Büttner,¹⁾ welche in bezug auf analytische Methoden ein großes Interesse bietet, sowie verschiedene Arbeiten von Juon,²⁾ welche gleichfalls mit vielem Fleiß ausgearbeitet sind und interessante Aufklärungen über die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Gase und ihrer Zusammensetzung, sowie über die Beschaffenheit der Holzkohle und der analytischen Bewertung derselben bringen. Die Publikationen von Dr. P. Klason, Heidenstamm und Norlin³⁾ machen direkt Anspruch darauf, als klassische Arbeiten für die Aufklärung der bei der Verkohlung des Holzes auftretenden Reaktionen zu dienen, und ich bedauere nur, daß ich des zur Zeit des Erscheinens dieser Publikation schon zu weit fortgeschrittenen Druckes wegen diese Arbeit nur noch streifen konnte.

Von Büchern auf diesem Gebiete sind meines Wissens nach nur 2 auf den Markt gekommen. Das eine betrifft ein Werk über Holzdestillations- und Holzextraktionsprodukte von P. Dumesny und E. Noyer, welches bisher in französischer und englischer Sprache erschienen ist. Ich muß konstatieren, daß der Teil dieses Werkes, welcher sich mit der

¹⁾ Journal für praktische Chemie, N. F. 79, 1909.

²⁾ Stahl und Eisen 1907, 733, 771.

³⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie XXII, 25, 1205.

Holzdestillation befaßt, größtenteils der ersten Auflage meiner Technologie der Holzverkohlung entnommen ist, und zwar ohne meine Erlaubnis und ohne jede Quellenangabe, und daß ferner die meisten der in diesem Werke erschienenen Abbildungen dem Katalog meiner Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz, und zwar ebenfalls ohne Erlaubnis derselben, entlehnt sind. Ich begnüge mich mit der Wiedergabe dieser Tatsache.

Des weiteren erschien ein Werk über die Destillation industrieller und forstwirtschaftlicher Holzabfälle von Walter B. Harper in englischer Sprache, sowie eine deutsche Ausgabe, bearbeitet von dem Techniker R. Linde. Dieses Werk beschäftigt sich speziell mit der Verarbeitung von Nadelholz und besteht seinem Hauptinhalte nach aus einer Wiedergabe der auf diesem Gebiete erschienenen zahlreichen amerikanischen Patente, ohne daß aber der praktische Wert oder Unwert der aufgezählten Verfahren von allgemeinen Gesichtspunkten aus betrachtet worden wäre.

Sowohl P. Dumesny, welcher der Autor des erstgenannten Werkes ist, als auch R. Linde haben nach meinen Informationen in der Holzverkohlungsindustrie nicht gearbeitet, und dieses drückt sich auch in den von diesen Autoren herausgegebenen Werken deutlich aus.

Wie ich schon oben ausführte, habe ich mich dagegen bei der Neubearbeitung meines Werkes auf die Erfahrungen der eigenen Praxis gestellt. Dann habe ich mich von dem Gesichtspunkte leiten lassen, alle Prozesse, welche das Holz bei der Verkohlung und der Aufarbeitung der flüchtigen Destillate bis zur Erhaltung der handelsüblichen Halb- und Ganzfabrikate durchmachen muß, von einem allgemeinen Standpunkte aus zu betrachten, also diejenigen chemischen und physikalischen Prozesse herauszuschälen, welche die Basis der einzelnen Operationen bilden, und auf welche sich die endgültige Konstruktion der zur Ausführung dieser Prozesse nötigen Apparate und Maschinen aufbaut.

Auf diese Weise glaube ich, daß die jetzt vorliegende zweite Auflage meines Werkes mehr den Charakter eines Lehrbuches bekommen hat und infolgedessen noch besser geeignet ist als die erste, um den in dieser Industrie tätigen technischen und kaufmännischen Beamten ihre Aufgabe zu erleichtern und ebenso den Industriellen, welche sich auf diesem Gebiete betätigen wollen.

Aber abgesehen von diesen prinzipiellen Änderungen der zweiten Auflage habe ich dieselbe auch bedeutend vermehrt. So wurde die Trocknung des Holzes aufgenommen, es sind sämtliche der Entteerung des Holzessigs dienenden und im praktischen Betriebe befindlichen Methoden beschrieben, es sind die neueren Acetonverfahren genau erörtert, und es ist eine Monographie über die Formaldehyd-Fabrikation aufgenommen.¹⁾

¹⁾ Während des Druckes dieses Buches erschien ein sehr ausführlich gehaltenes Spezialwerk über Formaldehyd von J. E. Orloff, dessen Titel auf S. 317 ausführlich angegeben ist.

Gleichfalls wurde der Verarbeitung des Holzes in Generatoren unter Gewinnung der Nebenprodukte eine eingehende Betrachtung zuteil. Ferner habe ich den analytischen Teil nach vielen Richtungen hin erweitert, und so gebe ich mich der angenehmen Hoffnung hin, daß die zweite Auflage meiner Technologie der Holzverkohlung die gleiche Aufnahme finden möge, welche der ersten zu meiner Freude zuteil geworden ist.

Hannover, im November 1909.

M. Klar.

Vorwort für den Manuldruck der zweiten Auflage.

Ogleich schon zu Beginn des großen Krieges die zweite Auflage dieses Buches so gut wie vergriffen war, so konnte der Verfasser dem Wunsche des Verlegers betreffs sofortiger Ausarbeitung einer neuen Auflage leider nicht nachkommen, da demselben durch die Erfüllung der vielen Pflichten, welche den Leitern industrieller Unternehmungen während der Kriegszeit und noch mehr in der Nachkriegszeit oblagen, nicht die erforderliche Zeit und Muße für literarische Arbeiten zur Verfügung standen.

Im übrigen haben auch während der Kriegszeit die Arbeitsmethoden der deutschen Holzverkohlungsindustrie solche Veränderungen, die eine Neubearbeitung unbedingt notwendig gemacht hätten, nicht durchgemacht.

Da es auch bisher nicht möglich war, authentische Nachrichten über die Entwicklung der Arbeitsmethoden der ausländischen Holzverkohlungsindustrie zu erhalten, so haben Verleger und Verfasser vereinbart, dem durch das Vergreifen der zweiten Auflage dieses Werkes offen zutage getretenen Mangel durch Veranstaltung eines unveränderten Abdrucks der zweiten Auflage abzuhelpen.

Holzminden, im Oktober 1920.

M. Klar.

Vorwort für den zweiten Manuldruck der zweiten Auflage.

Der im Jahre 1921 erschienene erste Manuldruck der zweiten Auflage der Technologie der Holzverkohlung ist überraschend schnell vergriffen worden, so daß Verleger und Autor, zeitiger als erwartet, vor die Wahl gestellt wurden, an die Bearbeitung einer neuen Auflage heranzutreten.

Da aber seit dem Erscheinen der zweiten, vermehrten und verbesserten Originalauflage im Jahre 1910 einschneidende technische Fortschritte auf dem Gebiete der Holzverkohlungsindustrie nicht gemacht worden sind und da ferner in dieser Auflage alle Wertangaben in Goldmark zum Ausdruck gekommen sind, so glaubten Verfasser und Verleger von einer Neubearbeitung der im Jahre 1910 erschienenen zweiten Auflage absehen zu können und sich mit einem zweiten Manuldruck dieser Auflage zu begnügen.

Dadurch, daß die Werte in Goldmark aufgeführt sind, wird der Leser leicht imstande sein, sich dieselben zu dem jeweiligen Valutastande umrechnen zu können.

Holzminden, im September 1922.

M. Klar.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Kurzer Abriß der Geschichte der Holzdestillation.

	Seite
Allgemeine Entwicklung der Holzverkohlungsindustrie	1
Neuerungen auf dem Gebiete der Holzverkohlungsindustrie	8

Zweites Kapitel.

Das Rohmaterial der Holzdestillation.

Waldabfälle	11
Industrieabfälle	11
Abfälle der Landwirtschaft	11
Härte der Hölzer	12
Anatomie des Holzes	13
Ausbeuten an Holzdestillationsprodukten	14
Chemie der Holzmasse	16
Elementare Zusammensetzung des Holzes	16
Brennwert	17
Wassergehalt	19
Spezifisches Gewicht	21
Holzmaßeinheiten	22
Festmeter	23
Gewicht der Holzmaßeinheiten	24
Einkauf, Abfuhr, Stapelung des Holzes	26
Sortierung der Holzernte	26
Stockholz	27
Krankheiten des Brennholzes	29
Ausziehen der Wurzeln	29
Verwertung von Abfällen der Sägemühlen	30

Drittes Kapitel.

Die chemischen Veränderungen des Holzes, welche bei der trockenen Destillation desselben eintreten.

Verlauf der Holzdestillation nach den wissenschaftlichen Untersuchungen von P. Klason	32
Verlauf der Holzdestillation nach den praktischen Untersuchungen von Juon	33
Exothermischer Verlauf der trockenen Destillation von Holz	33

	Seite
Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Holz	34
Absorption von Kohlenwasserstoffen durch die Holzkohle	35
Holzdestillationsversuche nach Violette	36
Die verschiedenen Phasen, welche bei der Holzdestillation auftreten	38
Der Wassergehalt des Holzes — als Regulator für den Verlauf des Verkohlungsprozesses	39
Die Endtemperatur des Verkohlungsprozesses als Regulator des Kohlenstoffgehaltes der Holzkohle	39

Viertes Kapitel.

Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes.

Zusammensetzung des Holzes	40
Können Ausbeuten garantiert werden?	41
Die äußeren Erscheinungen der Holzdestillation	42
Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes	42
Die erreichbaren Mengen an handelsfertigen Holzdestillationsprodukten aus verschiedenen Rohmaterialien	43

Fünftes Kapitel.

Die kondensierbaren Gase, ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwertung.

Zusammensetzung der Holzgase	44
Sättigung der Holzgase mit Holzdestillationsprodukten	45
Tabelle über physikalische Eigenschaften der Holzgase	46
Berechnung des unteren und oberen Heizwertes	47
Nutzeffekt durch Vorwärmung der Holzgase vor Verbrennung	48
Ausnutzung der Holzgase für Zwecke der Krafterzeugung	49

Sechstes Kapitel.

Der Holzessig und seine Zusammensetzung.

Bestandteile des Holzessigs	51
Literatur über Holzessigbestandteile	51
Zusammensetzung des Holzessigs aus Hartholz	52
Zusammensetzung des Holzessigs aus Nadelholz	52
Nutzbarmachung des Holzessigs	53
Braunkalk aus Holzessig	54
Graukalk aus Holzessig	54

Siebentes Kapitel.

Der Teer und seine Bestandteile.

Die verschiedenen Teerqualitäten	55
Absetzteer	56
Blasenteer	56
Nadelholzteer	56

	Seite
Zusammensetzung des Absetzteeres	57
Zusammensetzung des Blasenteeres	58
Bildung des Blasenteeres	58
Zusammensetzung des Teeres, erhalten nach D. R. P. 189303	59
Entstehung und Zusammensetzung von Nadelholzteer	60

Achstes Kapitel.

Holzkohle und ihre Zusammensetzung.

Verwendung der Holzkohle	62
Qualitätseigenschaften der Holzkohle	63
Porosität der Holzkohle	63
Absorptionsfähigkeit der Holzkohle	64
Kohlenstoffgehalt der Holzkohle	64
Ausbeuten an Holzkohle	66
Schüttgewichte der Holzkohle	66
Spezifische Gewichte von Holzkohlewürfeln	67
Heizwert von Holzkohle	68
Zusammensetzung von Holzkohle	69
Gewichtsänderung beim Erhitzen der Holzkohle	70

Neuntes Kapitel.

Vorbereitung des Holzes für die Verkohlung.

Zulässige Dimensionen der Scheite für Verkohlungszwecke	71
Scheitholzspaltmaschine	73
Trocknung des Holzes	75
Einfluß des Wassergehaltes auf Ausbeute, Betriebskosten und Verbrauch	
an Brennmaterial	76
Lufttrockenes Holz	77
Trocknen des Holzes an der Luft	78
Holzhebevorrichtungen	80
Kosten der natürlichen Trocknung des Holzes	81
Künstliche Trocknung des Holzes	82
Feuersgefahr der künstlichen Trocknung des Holzes	82
Trockentemperatur	83
Wärmeaufwand der künstlichen Trocknung	83
Dauer der künstlichen Trocknung	86
Betriebskosten der künstlichen Trocknung	87
Ausnutzung kostenloser Wärmequellen zur künstlichen Trocknung	
des Holzes	88
Natürliche oder künstliche Trocknung des Holzes?	89
Vorteile der kostenlosen Vorwärmung des Holzes	89

Zehntes Kapitel.

Die Verkohlungsapparate und ihre Bauelemente.

I. Allgemeines	92
Die verschiedenen Destillationsphasen	92

	Seite
Die „Selbstkohlung“ und ihr Einfluß auf die Konstruktion der Verkohlungsapparate	93
Einfluß des Holzwassergehaltes auf den Verlauf der Verkohlung. . .	93
Hauptteile eines Verkohlungsapparates	93
II. Baumaterial	94
Mauerwerk allein als Baumaterial für Verkohlungsapparate.	94
Mauerwerk und Eisen als Baumaterial für Verkohlungsapparate . . .	95
Schmiedeeisen allein als Baumaterial für Verkohlungsapparate . . .	95
III. Dimensionen und Leistungen der Verkohlungsapparate	95
Allgemeines	96
Destillationszeiten verschiedener Verkohlungsapparate	98
Leistung der Verkohlungsapparate verschiedener Systeme	98
IV. Wärmezufuhr zu den Verkohlungsapparaten	100
In welchen Perioden muß Wärme zugeführt werden?	100
Ausführungsformen der Wärmezufuhr:	
Direkte Wärmezufuhr durch Luftzutritt ins Apparattinnere	101
„ „ „ Einführung heißer Verbrennungsgase	103
Indirekte „ „ Eisenwände	101
„ „ „ Kaloriferen	104
Vorteile und Nachteile der direkten und indirekten Wärmezufuhr . . .	104
Erforderliche Wärmemenge zur Holzdestillation	101
Die Prinzipien der Einmauerung von Holzverkohlungsapparaten	106
Künstlicher oder natürlicher Zug?	107
Druckluftfeuerung	107
V. Ableitung der Holzdestillationsprodukte	107
Obere Ableitung der Holzdestillate	108
Koksbildung in den Übersteigrohren	108
Untere Ableitung der Holzdestillate	109
Vorgänge bei unterer Ableitung der Holzdestillate	110
Vorteile und Nachteile beider Ableitungsmethoden	111
VI. System der heute gebrauchten Verkohlungsapparate	112

Elftes Kapitel.

Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten oder ähnlich geformtes Holz.

I. Verkohlungsapparate für periodischen Betrieb	113
A. Gemauerte Verkohlungsapparate	113
a) Gemauerter Verkohlungssofen nach dem Meilerprinzip, d. h. mit Wärmezufuhr durch teilweises Verbrennen der Holzcharge. Amerikanische Kiln (Fig. 5)	114
b) Gemauerte Verkohlungsapparate mit Wärmezufuhr durch außer- halb des Ofens erzeugte Feuergase:	
Ofen nach Schwartz (Fig. 6)	116
„ „ Ottelinska (Fig. 7)	117
„ „ Ljungberg	118

	Seite
c) Gemauerte Verkohlungsapparate mit Wasserzufuhr durch Kaloriferen:	
Ofen nach Reichenbach	118
" " Leschhorn	118
Röhrenöfen (Fig. 8)	119
Ofen nach Müller	119
d) Gemauerte Verkohlungsapparate mit äußerer Wärmezufuhr mittels gemauerten Doppelmantels:	
Ostpreußische Öfen	121
B. Schmiedeeiserne Verkohlungsapparate:	
Carboofen (Fig. 9)	122
Bosnische Meileröfen (Fig. 10)	123
II. Verkohlungsapparate für fast kontinuierlichen Betrieb:	
A. Liegende Verkohlungsapparate:	
Liegende, kleine Retorte, 1,5 rm Füllung (Fig. 2)	127
Liegende, große Retorte, 30—50 rm Füllung, mit Füllung und Entleerung durch Wagen (System F. H. Meyer, Fig. 11)	129
B. Stehende Verkohlungsapparate:	
Stationäre Retorte, ca. 5 rm Inhalt	132
Bewegliche, französische Retorte, ca. 5 rm (Fig. 12)	133
III. Verkohlungsapparate für kontinuierlichen Betrieb:	
Gründalretorte (Fig. 13)	135
Holzgasgenerator unter Gewinnung der Nebenprodukte (Fig. 14)	139
Nutzeffekt dieser Holzgasgeneratoren	141

Zwölftes Kapitel.

Verkohlungsapparate zur Verarbeitung von pulverförmigen, körnigen oder kleinstückigen Abfällen des Holzes oder anderen zellulosehaltigen Materialien 144

Bisherige Ausnutzung von Abfällen der genannten Art	145
Aussichten der Rentabilität von Verkohlungsanlagen für Sägemehl u. dergl.	147
Verkohlungsmethoden für Abfälle:	
Apparat nach Bergmann	148
" " Halliday	149
" " Ekelund	149
" " Knopf	149
" " Saulmann	149
" " Larsen	149
" " Schneider	150
" zur Destillation aus flacher Schicht in liegender Form nach Meyer	151
" in stehender Form und kontinuierlich arbeitend mit Jalousie-einsatz (Fig. 15)	152
" in liegender Form mit Transportbändern	153

Dreizehntes Kapitel.		Seite
Einrichtungen zum Abkühlen der gas- und dampfförmigen Holzdestillationsprodukte.		
Welche Wärmemengen sind den Holzentgasungsprodukten zu entziehen?		154
Berechnung der erforderlichen Kühlfläche bei Luftkühlung und Wasserkühlung		155
Vorteile einer zentralen Küblanlage		155
Rohrkühler, stehender (Fig. 16), ganz aus Metall		156
„ liegender (Fig. 17), ganz aus Metall		157
„ stehender (Fig. 19), aus Holz und Metall		158
Schlangenkühler nur aus Spiralrohr, gebaut für leichte Reinigung (Fig. 18)		157
Vorrichtungen zum Trennen von Kondensat und Gas (Fig. 21, 22)		159
Teerscheider, zwischen Retorten und Kühler		160

Vierzehntes Kapitel.

Nachbehandlung der unkondensierbaren Gase und Bewegung derselben.

Zentralisierung der Gasableitung aus Verkohlungsapparaten	161
Verluste an Holzdestillaten durch Sättigung der Gase mit diesen	162
Auswaschung der Gase in Skrubbern vor dem Verbrennen (Fig. 22)	162
Menge der Waschwässer	162
Verhinderung des Zurückschlagens der Flamme von den Gasbrennern	162
Bewegung der Gase mittels Saugapparaten	164
Schädlicher Einfluß des Absaugens	164

Fünfzehntes Kapitel.

Die Aufarbeitung des rohen Holzeßigs auf Rohholzgeistlösung und Calciumacetat.

I. Entteerung des rohen Holzeßigs:	
Entteerung durch Absetzenlassen der Rohdestillate	165
Produkte aus Holzeßig	165
Braunkalk durch direkte Sättigung des rohen Holzeßigs	166
Zusammensetzung des durch eine einfache Destillation entteerten Holzeßigs	166
Warum erhält man aus destilliertem, rückstandsfreiem Holzeßig nur Kalkacetat von 82 % ₀ , sogen. Graukalk?	167
Harzneubildungen aus Aldehyden und Phenolen bei der Neutralisation des Holzeßigs	168
Bildung des „Blasenteeres“	169
A. Aufarbeitung des rohen Holzeßigs auf dem Wege der einfachen Destillation unter Sättigung des verflüssigten Destillates (A-Verfahren genannt)	169
Arbeitsschema zur Aufarbeitung des rohen Holzeßigs im unter A genannten Sinne (Fig. 23)	169
Isolierungsmethoden des Holzgeistes aus dem Holzeßig	170

	Seite
Die bei dem Neutralisieren des Holzessigs entstehenden Niederschläge	171
Latente Verdampfungswärme des Holzessigs	171
Wärmeaufwand zur einfachen Destillation des Holzessigs	172
B. Destillationsverfahren unter Anwendung des sogen. Dreiblasensystems und Sättigung der Holzessigdämpfe (B-Verfahren)	173
Periodisch arbeitendes Dreiblasensystem (Fig. 24)	173
Produkte der Destillation des rohen Holzessigs im Dreiblasensystem	175
Periodisch arbeitendes Dreiblasensystem mit kontinuierlicher Sättigung (Fig. 25)	175
Kontinuierlich arbeitendes Dreiblasensystem mit kontinuierlicher Sättigung und Konzentration des Holzgeistes	177
Wert der Holzgeistkonzentrationseinrichtungen an einem Dreiblasensystem	177
Wärmeaufwand der Zerlegung des rohen Holzessigs im Dreiblasensystem	178
C. Aufarbeitung des rohen Holzessigs nach dem Unterdruckverfahren F. H. Meyer (D. R. P. 193382) (C-Verfahren):	
Ausnutzung der latenten Wärme der Holzessigdämpfe oder der Wasserdämpfe, entstehend aus Acetalösungen	178
Vorteile der Vakuumverdampfung	179
Kostenlose Destillation des Holzessigs mit Hilfe von Abdampf (D. R. P. 193382) (Fig. 16)	180
Wärmeaufwand bei diesem Verfahren	181
Ausführung des Verfahrens D. R. P. 193382 mit Hilfe anderer kostenloser Wärmequellen einer Holzverkohlungsanlage	182
Berechnung der in einer Holzverkohlungsanlage zur Verfügung stehenden, kostenlosen Wärmequellen	183
Ausführung der Destillation des Holzessigs (D. R. P. 193382) unter Verwendung der Holzentgasungsprodukte als Heizmittel	184
D. Aufarbeitung des Holzessigs nach dem Teerscheideverfahren. F. H. Meyer (D. R. P. 189303), eingeführt vom Verfasser:	
Zusammensetzung der Holzentgasungsprodukte	185
Entteerung der Holzentgasungsprodukte durch wiederholtes Waschen mit Teer (D. R. P. 189303)	186
Zusammensetzung des mit dem D. R. P. 189303 erhaltenen Holzessigs	187
Arbeitsschema nach D. R. P. 189303	188
Wärmeaufwand zur Aufarbeitung des Holzessigs nach dem D. R. P. 189303	188
E. Kombination des Verfahrens D mit dem Verfahren B, d. h. Zerlegung der Holzentgasungsprodukte direkt nach dem Austritt aus den Verkohlungsapparaten durch vorgelegte Kalkmilch in Calciumacetatlösung und Lösung von Holzgeist:	
Die grundlegende Idee des E-Verfahrens, niedergelegt im D. R. P. 60520	189

	Seite
Die Vorteile und Nachteile des Verfahrens D. R. P. 60520 . . .	190
Ausführung des Verfahrens E ohne die genannten Nachteile unter Anwendung von F. H. Meyers D. R. P. 189303 zur Ent- teerung der Holzentgasungsprodukte und Sättigung derselben mit Kalkstein in Stücken nach F. H. Meyers Patent 214558	192
II. Isolierung des Holzgeistes und Aufarbeitung desselben auf Methyl- alkohol und Denaturierungsholzgeist:	
Konzentration der bei den Verfahren Kap. 15, A bis E abfallen- den Holzgeistlösungen	193
Gesetzmäßigkeiten bei der fraktionierten Destillation (Rektifikation) bei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten nach Naumann	194
Gesetzmäßigkeiten bei der fraktionierten Destillation (Rektifikation) von miteinander mischbaren Flüssigkeiten nach Dossios . . .	195
Vorgänge bei der fraktionierten Destillation von 10 % igen und 2 % igen Methylalkohollösungen (Fig. 27 und 28)	196
Erklärung des Arbeitsprinzips moderner Rektifikationsapparate (Ko- lonnenapparate, Fig. 29 und 30)	199
Der periodisch arbeitende Kolonnenapparat, seine einzelnen Teile und die sich in ihm abspielenden Vorgänge der fraktionierten Destillation (Fig. 31, 32 a, b, c, d, 33)	202
Die verschiedenen handelsüblichen Destillate; erhalten bei der Rekti- fikation des rohen Holzgeistes	207
Erklärung von „Vorlauf“, „Mittellauf“, „Nachlauf“, „Schwänze“ . .	208
Die Zusammensetzung des amerikanischen Rohholzgeistes 82 % . . .	208
Konzentration sehr schwacher Holzgeistlösungen	209
Die kontinuierliche Rektifikation von Holzgeistlösungen (Fig. 34) .	210
Die wirkliche Aufgabe des Kondensators	212
Verhalten der „Holzöle“ bei der kontinuierlichen Rektifikation . .	213
Ausscheidung der Holzöle aus dem kontinuierlichen Rektifikations- prozeß	214
Vorteile der kontinuierlich arbeitenden Kolonnenapparate	214
Periodische Isolierung des Methylalkohols aus dem Rohholzgeist mittels Rektifikation	216
Denaturierungsholzgeist, deutscher	218
Die kontinuierliche Isolierung des Methylalkohols aus Rohholzgeist auf dem Wege der Rektifikation	220
Nachläufe, Verarbeitung der	222
Vorteile der kontinuierlichen Erzeugung von Methylalkohol . . .	223
Ausbeuten an Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist bei der periodischen oder kontinuierlichen Rektifikation des Holzgeistes .	223
III. Herstellung des essigsäuren Kalkes aus den wässerigen Lösungen:	
Ketonbildung aus essigsäurem Kalk bei zu hoher Trockentemperatur	225
Wassergehalt, normaler, des Kalkacetates	225
Löslichkeit von Kalkacetat in Wasser	225
Teerbildung in Acetatlösungen durch Oxydation	226

	Seite
Eindampfung der Kalkacetatlösung in mit Feuer beheizten, offenen Pfannen	226
Verdampfleistung der feuerbeheizten Pfannen pro 1 m Heizfläche	227
Verdampfleistung der mit Dampf beheizten Eindampfpfannen pro 1 m Heizfläche	227
Eindampfpfannen, offene, für Dampfbeheizung (Fig. 35, 36)	227
Eindampfpfannen, geschlossene, zur Konzentration von Acetatlösungen unter Druck oder Vakuum und mehrfacher Verdampfleistung	229
Erklärung der Wirkungsweise der geschlossenen Mehrfachverdampfapparate	229
Druckunterschiede in den einzelnen Verdampfern	230
Simpleffekt, Doubleffekt, Tripleffekt	232
Dampfökonomie bei Verwendung von geschlossenen Druck- oder Vakuumverdampfern mit mehrfacher Dampfausnutzung	232
Beheizung der Mehrkörperverdampfapparate durch kostenlose Wärme, aufgespeichert in Abgasen, Holzentgasungsprodukten	234
Verdampfung der konzentrierten Acetatlösung bis auf Breikonsistenz	
Krustenbildung in den offenen Abdampfpfannen	236
Plandarre zum Fertigtrocknen des Acetats	236
Abhängigkeit der Plandarren von der Witterung	238
Mechanisch wirkende Eintrockenapparate für Kalkacetatbrei	239
Mechanisch wirkende Eintrockenapparate für Kalkacetatlösungen	239
Dünnschicht Eintrockner, System F. H. Meyer, Hannover-Hainholz (Fig. 38)	240
Kalkacetattrockenapparat, System F. H. Meyer	241
IV. Herstellung von Natriumacetat aus Holzessig	242
Verdampfung der Natriumacetatlösung	242
Schmelzen des Natriumacetates	243
Natriumacetatschmelzapparat (Fig. 39)	243
Filtration von Natriumacetatlösungen	244
Krystallisation des Natriumacetates	244
V. Herstellung von Natriumacetat aus essigsauerm Kalk	244
VI. Herstellung von Natriumacetat aus Essigsäure	245

Sechzehntes Kapitel.

Aufarbeitung des essigsauen Kalkes auf Essigsäure und Aceton.

I. Essigsäurefabrikation aus Graukalk	246
Natriumacetat als Rohmaterial für Essigsäure	246
Zersetzung des essigsauen Kalkes mit Salzsäure	248
Periodische Zersetzung des Kalkacetates mit flüssiger Salzsäure	248
Apparat zur periodischen Zersetzung von Kalkacetat mit Salzsäure (Fig. 40)	249
Kontinuierliche Zersetzung des Kalkacetates mit flüssiger Salzsäure	250
Zersetzung des Kalkacetates mit gasförmiger Salzsäure	251
Zersetzung des Kalkacetates mit konzentrierter Schwefelsäure	251

	Seite
Erreichbare Konzentration der Rohessigsäure	252
Reaktionsvorgänge und Nebenreaktionen bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Kalkacetat	253
Die verschiedenen Phasen der Kalkacetatzersetzung mit H_2SO_4	254
Einfluß der Beheizungsart der Zersetzungsapparate auf die Reaktion	255
Die verschiedenen Heizmittel der Zersetzungsapparate	255
Heizung der Zersetzungsapparate durch direktes Feuer, Bäder, erhitzte Gase, überhitztes Wasser	256
Heizung der Zersetzungsapparate durch gespannten Dampf.	257
Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Zersetzung durch An- wendung des Vakuumverfahrens Dr. v. d. Linde und des Verdünnungsverfahren Dr. Behrens	258
Vorteile und Nachteile beider Verfahren	259
Praktische Ausführung des Schwefelsäurevakuumverfahrens mit F. H. Meyers Apparaten (Fig. 41)	261
Leistung der Zersetzungsapparate	262
Ausbeute an Rohessigsäure bei dem Vakuumschwefelsäureverfahren	262
Raffinierung der Rohessigsäure	263
Einfache Redestillation der Rohessigsäure	264
Fraktionierte Destillation der Rohessigsäure in Kolonnenapparaten zur Herstellung von Eisessigsäure oder Speiseessigessenz	264
Apparat zur Rektifikation von Rohessigsäure (Fig. 42)	265
Bauelemente der Essigsäurerektifizierapparate	267
Rektifikationsvorgänge	267
Rektifikationsresultate	269
Redestillation des Essigs oder der Speiseessigessenz	271
Aufarbeitung der Rektifikationsrückstände	272
Kontinuierliche Rektifikation der Rohessigsäure	272
II. Herstellung von Aceton	274
Verwendung von Aceton	274
Reaktionsvorgänge und Nebenreaktionen bei der trockenen Destillation des Kalkacetates	275
Ausbeute an Aceton bei der trockenen Destillation des Kalkacetates	275
Nebenprodukte bei der trockenen Destillation des Kalkacetates	275
Acetonherstellung direkt aus Essigsäuredämpfen	276
Vorteile dieses Verfahrens	276
Nachteile dieses Verfahrens	277
Ausbeuten bei dem Verfahren der direkten Überführung von Essig- säuredämpfen in Aceton	277
Acetonherstellung aus essigsauerm Kalk	278
Ausführung in Apparaten mit Rührwerk	279
Beheizung der Zersetzungsapparate mit Bleibädern	279
Beheizung der Zersetzungsapparate durch direktes Feuer	279
Apparat zur Zersetzung des essigsaueren Kalkes nach der älteren Methode (Fig. 44)	280

	Seite
Ausführung der trockenen Destillation von Kalkacetat in mit direktem Feuer beheizten Rührwerksapparaten	281
Übelstände bei diesem Verfahren	283
Ausführung der trockenen Destillation des Kalkacetats ohne Rührwerksapparate	283
Direkte Wärmeübertragung durch überhitzten Dampf	283
Acetonherstellung durch überhitzten Dampf	284
Konzentration des dabei erhaltenen Rohacetons	284
Brennmaterialverbrauch bei dem Verfahren der Acetongewinnung mit überhitztem Dampf	284
Nachteile des Dampfverfahrens	284
Ausbeuten bei dem Dampfverfahren	284
Ausführung des Dampfverfahrens	285
Zersetzung des essigsauren Kalkes mittels flacher Schichten	285
Acetonverfahren nach D. R. P. 134977 (Fig. 45)	286
Vergleich der Ausbeuten nach Verfahren D. R. P. 134977 mit dem Rührwerksverfahren und Dampfverfahren	286
Ausführung des Acetonverfahrens D. R. P. 134977	287
Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohacetons:	
Ausbeuten an Rohaceton bei den verschiedenen Verfahren	288
Ölausscheidung aus dem Rohaceton	289
Raffinierung des Rohacetons durch Rektifikation	289
Verteilung der Fraktionen	290
Aufarbeitung der Acetonöle	291
Verwendung der Acetonöle	292
Kontinuierliche Rektifikation des Rohacetons	293

Siebzehntes Kapitel.

Aufarbeitung des bei der Verkohlung von harzfreiem Laubholz und harzhaltigem Nadelholz erhaltenen Rohteeres bezw. der Teeröle.

Zusammensetzung von Absetzteer, Blasenteer, Nadelholzteer	293
A. Verarbeitung des Laubholzabsetzteeres	294
Entwässerung des Laubholzabsetzteeres	294
Entwässerung des Laubholzabsetzteeres in mit Dampf beheizten Blasen (Fig. 40).	294
Teerdestillierapparat mit direktem Feuer (Fig. 46).	295
Die Destillation des Teeres mit direktem Feuer	296
Ausführung der Teerdestillation, Verteilung der Destillate	297
Ablassen des Peches	298
Die Produkte der Teerdestillation	299
Weiterverarbeitung der Teerdestillate	299
Entteerung der Destillate, Kreosotöle	299
Gewinnung von Rohkresot	300
Schema der Laubholzteeraufarbeitung	301
Gewinnung von Reinkresot	302

	Seite
B. Aufarbeitung des „Blasenteeres“, Unterschiede des Blasenteeres vom Absetzteer	303
Eigenschaften des Blasenteeres	303
Aufarbeitung bzw. Entsäuerung des Blasenteeres	303
C. Verarbeitung des Nadelholzteeres und der Nadelholzteeeröle	304
Unterschiede der Entstehung und in der Zusammensetzung von Laubholzteeer und Nadelholzteeer	305
Vorgänge bei der trockenen Destillation von harzhaltigem Nadelholz	305
Trennung der Destillationsprodukte von Nadelholz und Aufarbeitung der Destillate	307
Isolierung des Nadelholzteeres aus den Destillaten unter Gewinnung von Rohkienöl und der wässerigen Anteile	308
Zusammensetzung des Rohkienöles	310
Raffinierung des Rohkienöles durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom	311
Waschen des mit Dampf destillierten Kienöles mit Chemikalien (Fig. 48)	312
Fraktionierte Destillation des Rohkienöles in Vakuumkolonnenapparaten (Fig. 49)	314

Achtzehntes Kapitel.

Formaldehyd.

Formaldehydbildung	316
Verlauf der Oxydation des Methylalkohols mit Luft	317
Nebenreaktionen bei der Oxydation des Methylalkohols durch Luft	318
Herstellung des Luft-Methylalkoholgemisches nach Tollens, nach Orloff und D. R. P. 106495 (M. Klar)	318
Reinheitsansprüche an den Methylalkohol	319
Material der Kontaktmasse	319
Erwärmen der Kontaktmasse auf die Reaktionstemperatur	320
Zusammensetzung des Formaldehyds des Handels	320
Verhinderung der Polymerisation im Handelsprodukt	321
Zusammensetzung des die Kontaktmassen verlassenden Dampf-Gasgemisches	321
Periodische und kontinuierliche Aufarbeitung des Rohformaldehyds nach dem Verfasser	321
Ausnutzung der Abgase des Formaldehydprozesses	322
Die Apparate einer Formaldehydanlage	322
Ausbeuten bei der industriellen Herstellung von Formaldehyd	322

Neunzehntes Kapitel.

Weiterverarbeitung der Holzkohle auf Briketts	324
Eigenschaften und Zusammensetzung von Holzkohlebriketts	325
Ausführung der Fabrikation von Briketts aus Holzkohle, Stärkekleister und Salpeter	325

Zwanzigstes Kapitel.

Analytischer Teil.

	Seite
Die analytische Tätigkeit eines Holzverkohlungsschemikers	327
A. Rohmaterialien:	
a) Die Untersuchung des Holzes	328
b) Die Untersuchung des gebrannten Kalkes	329
Qualitative Prüfung	329
Quantitative Prüfung	330
Maßanalytische Prüfung	331
Kalkmilchtabelle	330
B. Halb- und Ganzfabrikate:	
a) Bestimmung der Essigsäure im essigsauren Kalk nach Fresenius bzw. Stillwell und Gladding, New York	332
b) Analyse des rohen Holzeßigs:	
Direkte Bestimmung der Essigsäure im rohen Holzeßig	336
Tabelle über Kalkacetatlösung	335
Tabelle über Natriumacetatlösung	335
Bestimmung des wirklichen Essigsäuregehaltes im Holzeßig nach der Destillation desselben	337
Ermittelung der Ergiebigkeit an Kalkacetat des Holzeßigs	337
Holzeßigbestimmung im Holzeßig	337
Methylalkoholbestimmung im Holzeßig nach Zeisel und Stritar	338
Ketonbestimmung im Holzeßig nach Büttner und Wislicenus	339
c) Analyse des Acetons:	
Qualitätsprüfung des reinen Acetons nach deutschem Modus	341
Qualitätsprüfung des reinen Acetons nach der englischen Vorschrift	342
d) Prüfung der Acetonöle	342
e) Analyse der Essigsäure:	
1. Rohsäurebewertung:	
Untersuchung der nach dem Salzsäureverfahren erhaltenen Rohsäure	344
Untersuchung der nach dem Schwefelsäureverfahren erhaltenen Rohsäure	345
2. Analyse der redestillierten Essigsäure:	
Qualitative Prüfung	346
Quantitative Bestimmung des Essigsäuregehaltes	347
Durch das spez. Gewicht	347
Durch Alkalimetrie	348
Tabelle nach Oudemann	349
Tabelle für alkalimetrische Bestimmung der Essigsäure	352
Gehaltsbestimmung der Essigsäure, basiert auf ihre Mischbarkeit mit ätherischen Ölen	355
Gehaltsbestimmung der Essigsäure, basiert auf Ermittlung des Erstarrungspunktes	355
f) Analyse der Holzgeistprodukte:	
1. Alkoholometrie des Holzgeistes	356
Tabellen über Alkoholgehalt des Holzgeistes	357

	Seite
2. Bestimmung des Methylalkohols:	
Methode von Grodsky und Krämer	360
" der englischen Regierung	360
" von Zeisel und Stritar	361
3. Bestimmung des Acetongehaltes (siehe auch unter g, h, i, k, l, m):	
Gewichtsanalytische Methode nach Krämer	362
Maßanalytische " " Messinger	364
" " " Denigés	366
" " " Büttner und Wislicenus	366
4. Bestimmung des Allylkohols (siehe auch unter g, h, i, k, l, m)	368
5. Bestimmung des Methylacetates (siehe auch unter i, k, l)	368
Analyse der verschiedenen Sorten Denaturierungsholzgeist	369
g) Ansprüche der deutschen Regierung an den Denaturierungsholzgeist	369
h) " " österr.-ung. " " " " " " " " " "	370
i) " " englischen " " " " " " " " "	372
k) " " französischen " " " " " " " " "	375
l) " " nordamerik. " " " " " " " " "	379
m) " " russischen " " " " " " " " "	381
n) Analyse des Reinmethyls	382
o) Analyse des Formaldehydes:	
1. Untersuchung des Methylalkohols	384
2. Bestimmung des Formaldehydgehaltes:	
nach der Wasserstoffsuperoxydmethode	386
" " Jodmethode	386
" " gasvolumetrischen Methode	387
3. Spez. Gewicht der Formaldehydlösungen:	
Tabelle über das spez. Gewicht von Formaldehydlösungen	389
4. Bestimmung des Methylalkoholgehaltes von Formaldehydlösungen:	
Natronhydratmethode	389
Sulfanilsäuremethode	390
Bisulfitmethode	390
Methylalkoholtabelle	391
5. Bestimmung der freien Säure im Handelsformaldehyd	392
p) Formaldehydprüfung nach dem D. A. B. IV	392
q) Analyse des Teeres, der Teeröle, des Kienöles:	
1. Laubholzteer, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure)	
im Teer	393
Bestimmung des Gehaltes an Pech, leichten und schweren	
Teerölen, Essigsäure, Holzgeist, Phenole im Rohteer	394
2. Teeröluntersuchung	395
3. Prüfung des Nadelholzteeres:	
Qualitative Prüfung	395
4. Wertbestimmung von Rohkienöl durch fraktionierte Destillation	
im Dampfstrom	396
Prüfung von reinem Terpentinöl	399

r) Prüfung der Holzkohle:	Seite
Zusammensetzung von Holzkohle	401
Elementaranalyse	401
Spez. Gewicht von pulverförmiger, luftfreier Holzkohle	402
Spez. Gewicht von Holzkohlewürfeln	402
Schüttgewicht von Holzkohle	402
Wassergehalt der Holzkohle	403
Entgasungsverluste bei 400° C.	403
Zusammendrückbarkeit der Holzkohle	403

Anhang.

**Verzeichnis der Patente über Essigsäure, Aceton, Holzgeist,
Methylalkohol, Holzverkohlung.**

Deutschland	404
Österreich-Ungarn	410
England	411
Vereinigte Staaten von Nordamerika	412
Frankreich	417
Sachregister	420

Erstes Kapitel.

Kurzer Abriß der Geschichte der Holzdestillation.¹⁾

Die Anfänge der trockenen Destillation des Holzes führen uns weit zurück ins graue Altertum, denn nicht nur die Gewinnung von Holzkohle war den Alten bekannt, sondern sie verstanden es auch schon, die bei der Verkohlung entstehenden Destillationsprodukte, z. B. flüssigen Holzteer und Holzessig, welche die Ägypter zum Einbalsamieren ihrer Toten verwandten, zu gewinnen, wie aus Überlieferungen von Schriftstellern der Alten hervorgeht.

So Plinius in seiner: „*Historia naturalis* Lib. 11, de pice“. *Pix liquida in Europa ex teda coquitur navalibus, muniendis multosque alios ad usus. Lignum eius concisum furnis, undique igne extra circumdato fervet. Primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Ägypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur*“. Auch aus Theophrasts *Histor. plant.* Bd. 9, 63, S. 172 (nach Heinsius Ausgabe) geht hervor, daß die Macedonier schon die Grubenköhlerei zum Zwecke der Teergewinnung betrieben.

Jedenfalls ist die Verkohlung des Holzes zum Zwecke der Gewinnung von Holzkohle so alt, wie die Anwendung der Metalle, und wenn auch in anderen Teilen der alten Welt die Kultur erst später erschienen ist, so steht doch fest, daß überall zugleich mit dem Bergbau die Köhlerei betrieben worden ist.

Diese wurde anfangs in einfachen Gruben ausgeführt. Später ging man zu dem schön vollkommeneren „Meiler“ über. Alle diese Vorrichtungen hatten nur den Zweck, Holzkohle darzustellen, und lange Zeit hindurch änderte sich nichts an dem Ziele der trockenen Destillation des Holzes. Man bemühte sich aber diese einfachen Betriebe auf die denkbar höchste Stufe zu bringen, und eifrig sind am Ende des 18. Jahrhunderts Hüttenleute und Chemiker mit diesem Ziel beschäftigt. Um diese Zeit begegnen wir auch schon einer internationalen Literatur auf dem Gebiete der Holzdestillation oder vielmehr des „Kohlebrennens“ der damaligen

¹⁾ Siehe auch den Aufsatz von Otto Vogel in der Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 82 und 1908, Nr. 47 und 100.

Zeit. Die Werke von Du Hamel de Mouceau (1761), Joh. Andreas Cramer (1766), Chr. Ernst Bornemann (1775), H. D. v. Zanthier (1792), C. T. Laurop (1802), G. L. Hartig (1807), C. F. F. v. Werneck (1808), Dr. C. J. B. Karsten (1821), C. D. af Uhr (1820), S. H. Stoltze (1820), Dr. F. Freitag (1831), F. Klein (1836), A. Beschoren (1840), v. Berg (1828—1860), Ebelmen (1850), Scherer (1848—1853), Müller (1858), Wagners Jahresberichte (1855 und weiter), die Arbeiten Dr. Reinhold Freiherrn v. Reichenbach (1858), C. Voelkels und Laurents (1840), das Werk von Dr. Asmuß (1867) usw. beweisen, daß man schon am Ende des 18. Jahrhunderts allerhand von dem Wesen des Kohlebrennens und auch von der Verwertung der dabei entstehenden Produkte wußte.

Ein ausführlicher Literaturauszug über das Kohlebrennen und die Teergewinnung befindet sich übrigens auch in dem Werke v. Berg, welches seiner Zeit wohl eine klassische Bedeutung gehabt haben mag.

v. Berg spricht bereits von der Gewinnung der Nebenprodukte (essigsauerm Kalk, Teer, Holzessig) bei der Meilerköhlerei. Er kennt aber offenbar noch nicht die Destillation des Holzes in Retorten oder Öfen ohne Luftzutritt.

Bis zu v. Bergs Zeiten betrieb man also die Holzdestillation entweder nur zur Gewinnung von Holzkohle, oder bei der Verarbeitung von harzreichen Nadelhölzern auch zur Gewinnung von Teer und später auch noch von Kienöl.

Alle diese, teils aus grauer Vorzeit stammenden Verkohlungsverfahren haben sich örtlich fast unverändert bis auf die jetzige Zeit erhalten, und so finden wir diese rohe Methode der Holzverkohlung noch heutigen Tages nicht nur in sehr holzreichen Ländern, wie Rußland, Skandinavien und Ungarn, sondern auch in Deutschland, Frankreich und Italien wird die Köhlerei, öfters im Anschluß an einen Hüttenbetrieb, noch umfangreich betrieben.

Meist aber ist dabei die Gewinnung der Holzkohle der Hauptzweck, die Gewinnung flüchtiger Destillationsprodukte Nebenzweck dieser rein forstwirtschaftlichen Betriebe.

Während man es also schon früher verstand, den Holzteer zu verwerten, ist die technische Ausnutzung der leichter flüchtigen kondensier- und unkondensierbaren Destillationsprodukte erst mit Erfolg seit dem 19. Jahrhundert durchgeführt worden. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei einem so rohen Verfahren, als welches die Waldköhlerei in ihren verschiedenen Modifikationen doch angesprochen werden muß, der Gewinnung der früher absolut wertlosen flüchtigen Destillationsprodukte keine Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, bot doch das Ausbringen der in der Metallurgie so vielfach verwendeten, für die Eisengewinnung früher für unersetzlich gehaltenen Holzkohle einen genügenden Gewinn.

In dem Maße, als die Chemie immer mehr und mehr in die Bahnen rein wissenschaftlicher Forschung eintrat, lernte man auch die Natur jener bis dahin unbeachteten Destillationsprodukte des Holzes kennen.

Während Glauber bereits 1658 die sog. „brenzliche Holzsäure“ als mit Essigsäure identisch erkannte und dies trotz gegenteiliger Behauptung von Fourcroy und Vauquelin bestätigte und die Bezeichnung „brenzliche Holzsäure“, „brenzliche Schleimsäure“ endgültig beiseite gelegt wurde, machte Taylor erst im Jahre 1812 auf das Vorkommen einer weingeistartigen Flüssigkeit im Holzeisig aufmerksam.

Colin (1819) sprach dieses Produkt für Aceton, Doebereiner für Weingeist und Reichenbach für ein Gemisch von Aceton und Weingeist an. Endlich bewiesen Dumas und Péligot (1835), daß der Holzeisig mindestens 3 eigentümliche, „geistige“ Flüssigkeiten enthielt, nämlich den Holzgeist, das von Gmellin, Liebig, Weidmann und Schweizer untersuchte Lignon und das schon früher bekannte Aceton.

Nachdem nun noch durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Reichenbach (1835) die Bestandteile des Holztees und durch Philipp Lebon und Pettenkofer die des Holzgases ermittelt waren, begann man den Holzdestillationsprodukten größere Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Engländer haben zuerst Leuchtgas, aus Holz hergestellt, angewandt. Doch gebührt dem Franzosen Philipp Lebon die Ehre, diese Licht-, Wärme- und Kraftquelle zuerst vom allgemeinen wissenschaftlichen Standpunkte aus aufgefaßt zu haben.

Trotz der großen Geistesleistungen Lebons vermochte sich seine sog. „Thermolampe“ nicht einzuführen, was einerseits wohl der Teilnahmslosigkeit zuzuschreiben war, mit welcher die Franzosen seine zu Havre und Paris im großen angestellten Versuche aufnahmen, andererseits aber auch der Tatsache, daß dem Holzgas, welches nach dem Verfahren von Lebon hergestellt wurde, nur eine geringe Leuchtkraft innewohnte. Obgleich Pettenkofer diesen Übelstand zu beseitigen verstand, so konnte sich doch das Holzgas gegenüber dem 1792 von dem Engländer William Murdoch eingeführten Leuchtgas aus Steinkohle nicht behaupten.

Wir sehen also, daß Holz bis zum Jahre 1800 meist nur zum Zweck der Gewinnung von Wärme- und Lichtquellen verkohlt wurde. Die Gewinnung chemischer Produkte war immer Nebensache, obgleich sich die Herstellung von schmackhaftem Essig aus Holzeisig bereits auf Anfang 1800 zurückführen läßt. Jedenfalls sollen Lowitz (1793) und Jasmeyer (1824) bereits im Besitz von Methoden gewesen sein, um „Holzeisig“ so zu reinigen, daß er völlig wie anderer Essig genossen werden kann.

Ob nun Lowitz, Jasmeyer, Stoltze oder Mollerat (siehe Gmelin, Artikel Essigsäure) das Verdienst zukommt, reine Essigsäure zuerst aus Holzeisig gewonnen zu haben, läßt sich nicht entscheiden;

soviel steht nur fest, daß um diese Zeit in Deutschland die trockene Destillation von Holz zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure unlohnend war.

Es bedurfte erst der rastlos vorwärts schreitenden, chemischen Forschung, um die heutige Holzverkohlungsindustrie nach und nach ins Leben zu rufen, und in dem Maße, wie die Chemie es verstand, der Steinkohle ihre schlummernden Geheimnisse in schneller Aufeinanderfolge zu entlocken, eröffneten sich für die Holzdestillationsprodukte mit einem Male weite Absatzgebiete.

Die Steinkohlendestillationsprodukte: Koks, Leuchtgas, Teer und Teerdestillate, wurden zwar den entsprechenden Holzprodukten eine scharfe und siegreiche Konkurrenz; dafür aber erschlossen sich für andere Holzdestillationsprodukte, wie Essigsäure, Holzgeist und Aceton, große, weit verzweigte Absatzgebiete, die ihrerseits nur durch die immense Entwicklung der organischen Chemie, speziell aber der Chemie des Steinkohlenteeres und der daraus entwickelten Industriezweige, geschaffen worden waren. Denn wenn auch Koks vielfach anstelle der Holzkohlen im Hochofenbetrieb eintrat, Schießbaumwolle die Holzkohle für Militärpulver fast verdrängte, die Holzteerdestillate durch Steinkohlen-, Braunkohlen- und Petroleumdestillate unweigerlich verdrängt wurden, so trat infolge des nie geahnten Aufschwunges der Teerfarbenindustrie und in engerem Zusammenhang damit der gesamten Färberei, ferner durch die epochemachenden Erfolge der rein synthetischen Chemie auf dem Gebiete künstlicher Arzneimittel, der Fabrikation von Zelluloid und rauchschwachem Pulver und in neuester Zeit des künstlichen Indigos, ein großer Konsum für Essigsäure, sowie Salze und anderer Derivate der Essigsäure (Aceton, Essigäther, Amylacetat) ein, und als es nun im Jahre 1870 noch gelang, wohl auf Grund der Lowitzschen Arbeiten und der Einführung von Kolonnenapparaten, Essigsäure aus Holzessig über dem Weg des Kalksalzes chemisch rein, genügend billig und in jeder Konzentration herzustellen, stand nun auch der Verwendung dieser absolut reinen Säure für Speisezwecke nichts mehr im Wege.

Während die Essigsäure von Anfang an Absatz in der Stoffdruckerei und Baumwollfärberei fand, war dies für den 1812 von Taylor entdeckten Holzgeist nicht der Fall. Der Versuch, Holzgeist anstelle von Spiritus zu verwenden, scheiterte an der viel zu geringen Reinheit des damaligen Produktes, so daß sich in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts der Handel mit Holzgeist nur auf Export nach England und Holland erstreckte, welche Länder denselben schon damals zum Denaturieren verwandten. Allein der für dies rohe Produkt bezahlte Preis ließ wohl kaum einen Nutzen. Auch hier war es in erster Linie wieder die Teerfarbenchemie, die Wandel in diese mißlichen Verhältnisse brachte.

Kaum war die epochemachende Erfindung von Perkins Violett und Fuchsin der staunenden Menschheit bekannt geworden, als man sich schon

nicht mehr mit diesen beiden Farbtönungen begnügte, und das Verlangen nach einem Rotviolett laut wurde. Diesem Verlangen wurde im Jahre 1859 fast zu gleicher Zeit Frank in Lyon und Grüner in Glauchau gerecht, welche ein sehr feuriges Rotviolett durch Auflösen von Fuchsin in Holzgeist und Oxydation dieser Lösung erhielten.

Kurz nach dem Bekanntwerden dieser anfangs geheim gehaltenen Arbeitsmethode machte sich eine starke Nachfrage nach Holzgeist geltend, und infolge der Knappheit des Artikels stieg auch der Preis ganz enorm, und so darf es nicht wundernehmen daß in England um diese Zeit Holz nur zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist verkohlt worden sein soll. Der diesen Zwecken dienende Holzgeist hatte mit der heutigen, aus fast absolut reinem Methylalkohol bestehenden Handelsware fast nichts überein; es war ein sehr unreines, aceton- und teeröhlhaltiges Produkt von ca. 80—82 % Tr.

Das Interesse an diesem Artikel hielt aber nicht lange an, denn nachdem die Phenylirung des Rosanilins gelungen, und dadurch eine unendliche Anzahl neuer, noch prächtigerer Farbstoffe erschlossen war, bedurfte man des Holzgeistes nicht mehr.

Plötzlich — Mitte der 60er Jahre des 19. Jahrhunderts — machte sich wiederum ein lebhaftes Bedürfnis nach Holzgeist geltend, welches auf die Entdeckung des Jod- oder Nachtgrüns zurückzuführen war. Der in der Zwischenzeit sehr niedergegangene Preis stieg abermals rapid, und wenn sich dieses Jodgrün wegen seiner geringen Echtheit auch nicht lange halten konnte, so schritt man doch auf dem einmal betretenen Wege rüstig schaffend weiter. Ein jodfreies Methylgrün und das Methylviolett traten als Holzgeistkonsumenten auf, und bis zum heutigen Tage bildet der Holzgeist ein unentbehrliches Produkt zur Darstellung einer ganzen Reihe von Anilinfarben, nur zeigt der jetzt hierzu verwandte Holzgeist eine ganz relativ größere Reinheit als in jener Zeit, in der nur verlangt wurde, daß der „Holzgeist 96 % Tr. zeige und sich mit Wasser nicht bläue“.

Da nun auch das deutsche Spiritussteuergesetz von 1888, ferner fast alle übrigen Kulturstaaten und neuerdings auch die Vereinigten Staaten von Nordamerika den Holzgeist als Denaturierungsmittel — sei es in Mischungen mit Pyridinbasen oder für sich allein — anerkannten, so war bisher nicht nur für den reinen Methylalkohol stets der nötige Konsum da, sondern die Holzgeistfabrikanten konnten nun auch insofern noch ein reineres und dabei doch nicht teureres Produkt liefern, als dieselben die bei der Fraktionierung abfallenden Vor- und Nachlaufprodukte zu Zwecken der Spiritusdenaturierung verwerteten.

Die Geschichte des Acetons greift nur um eine geringe Zeit zurück. Obgleich das Vorkommen von Aceton im Holzgeist bereits mit der Auf- findung des letzteren bekannt wurde, so konnte man trotz verschiedener Vorschläge eine technische Anwendung für das Aceton nicht finden, zumal der anfangs so hohe Preis jeden Versuch abschnitt.

Erst mit dem Aufblühen der Zelluloidindustrie und der Fabrikation von rauchschwachem Pulver war Boden zur technischen Darstellung des Acetons gewonnen.

Ungefähr seit dem Jahre 1880 wird Aceton industriell durch trockene Destillation von essigsauerm Kalk gewonnen.

Wir haben also gesehen, daß sich seit 1800 nach und nach Absatzgebiete für Essigsäure, Aceton und Holzgeist erschlossen haben. Dies war der Grund, um nun der Gewinnung der flüchtigen Destillationsprodukte allgemeinere Bedeutung zu schenken.

Die „Grube“ wurde durch den Meiler, welcher schon gewisse Mengen Holzessig und Teer gewinnen ließ, abgelöst und dieser im weiteren Verlauf durch einen gemauerten Meiler ersetzt. Damit war man vom Meiler zum Ofen übergegangen, und das System der transportablen Verkohlungs-einrichtungen (Grube, Meiler) war verlassen. Durch den Ofen wurde der stationäre Verkohlungsapparat geschaffen, zu welchem das Holz herangeschafft werden muß. Das System von Schwartz führte schon eine räumliche Trennung von Verkohlungs- und Brennholz durch, obgleich die allerdings sauerstoffarmen Verbrennungsprodukte des Brennholzes noch in direkte Berührung mit dem Verkohlungs- und Brennholz kamen. Reichenbach konstruierte den ersten Ofen, bei welchem die Wärmeübertragung behufs Einleitung und Durchführung der Verkohlung durch Metallwände geschieht. Reichenbachs Ofen hat deshalb Anspruch darauf der erste Apparat in Deutschland, Österreich-Ungarn und wohl auch Schweden gewesen zu sein, um Holz in allseitig geschlossenen Gefäßen ohne Luftzutritt — also Retorten — verkohlen zu können. England und Frankreich waren zur Zeit der Einführung der Reichenbachschen Öfen (1819) schon einen Schritt weiter gekommen. Dort hatte man sich inzwischen die Fortschritte in der Leuchtgasfabrikation, speziell die Versuche Murdochs bei der Ausmittelung der geeignetsten Form und Lage der Destillationsgefäße zunutze gemacht. An Stelle von gemauerten Öfen mit Wärmeübertragung durch Metallwände wandte man zuerst eiserne Kästen, später liegende (England) oder stehende, eiserne Zylinder (Frankreich) an. Damit nahm die Aera der Retorten ihren Anfang, die durch die zeitweilige Blüte der Holzgas-erzeugung weitere Fortschritte machte, speziell auch in Deutschland. Hesselsche Retorten von 20 cm Füllung wurden schon 1853 in Rußland und 1851 in Deutschland angewandt und stellen einen großen Fortschritt gegenüber der Retorte von Kestner dar, welche leicht durchbrannte und nur 3 cm faßte. Während sich nun Deutschland, England und Österreich-Ungarn um das Jahr 1850 meist der aus der Steinkohlendestillation entnommenen und nur entsprechend vergrößerten, liegenden Retorte (1000 mm Durchmesser, 3000 mm lang) bedienten und diese Konstruktion ausbildeten, wendete sich Frankreich mehr den stehenden Retorten zu, welche von Robiquet — dies bedeutete einen großen Fortschritt — beweglich gemacht wurden.

Um diese Zeit (1850) wurde der Holzessig zumeist direkt auf Braunkalk (67 % Calciumacetat) verarbeitet, ohne daß man den Holzgeist gewann. Ein Teil des rohen Holzessigs wurde auch destilliert, das Destillat mit Bleioxyd gesättigt und diese Lösung auf essigsaurer Blei verarbeitet.

Während nun an den Verkohlungsapparaten im Laufe der nächsten 20 Jahre (1850—1870) nur wenig geändert wurde, verbesserte man die Aufarbeitung des rohen Holzessigs durch Einführung der sog. Dreiblasensysteme (siehe S. 172), welche die Zerlegung des rohen Holzessigs in Teer, Calciumacetatlösung und Holzgeistwasser in einer einzigen Operation gestatteten.

Durch diese Destillation wurde der im Holzessig in gelöstem Zustande vorhandene Teer vor der Sättigung mit Kalkmilch zur Abscheidung gebracht und deshalb ein wesentlich reinerer, essigsaurer Kalk erzielt, welcher den Namen Graukalk erhalten hat und einen Gehalt von ca. 80 bis 83 % Calciumacetat zeigt.

Auf dem Gebiete der Spiritusrektifikation waren inzwischen bedeutende Fortschritte durch Einführung der sog. „Kolonnenapparate“ verschiedener Systeme gemacht.

Die vermehrte Nachfrage nach reineren Holzgeistsorten führte die „Kolonnenapparate“ der Spiritusindustrie auch in das Gebiet der Holzverkohlung ein, denn sie erlaubten in einer oder zwei Operationen einen für viele Zwecke schon genügend reinen Holzgeist aus dem ca. 5—10 %igen Holzgeistwasser der Dreiblasensysteme zu gewinnen.

Die Jahre 1870—1900 brachten eine große Aufnahme der Holzverkohlung in den meisten Kulturstaaten mit sich, so auch in Amerika und Ungarn, in welchen Ländern das Holz sehr billig war und noch ist, und die ihre bedeutenden Produktionen an essigsaurer Kalk und Holzgeist zumeist nach Deutschland importierten, welches durch die Entwicklung seiner Anilinindustrie eine bedeutende Aufnahmefähigkeit an diesen Produkten zeigte.

Der große Bedarf Deutschlands an Holzdestillationsprodukten (essigsaurer Kalk und Holzgeist) einerseits, die ständig sich hebenden Holzpreise bei niedrig bleibenden Preisen der Fabrikate andererseits rief in dem Zeitraum von 1890—1900 — und dies gilt auch heute noch — das Bestreben hervor, sog. wertlose Abfälle, wie Sägemehl, Rückstände von Gerbextraktfabriken usw., der Verkohlung nutzbar zu machen. Leider sind aber bisher alle diese Bemühungen, alle die ungeheueren Summen, welche dieser Utopie geopfert wurden, noch selten von Erfolg gewesen. Es lag und liegt dies nicht an der Unvollkommenheit der zur Verkohlung von Sägemehl dienenden Apparate, sondern mehr auf kaufmännischem Gebiete.

Da dieses Rohmaterial zur lohnenden Herstellung von Holzdestillationsprodukten in Deutschland, dem Hauptkonsument für essigsaurer Kalk und Holzgeist, versagte, und die durch Knappheit bedingten hohen Holz-

preise Deutschlands einer umfangreicheren Aufnahme der Holzverkohlungen nicht günstig sind, so ist Deutschland auf den Import dieser Produkte angewiesen, und dies machen sich die Vereinigten Staaten von Nordamerika, sowie Ungarn (begünstigt durch die geltenden Zollgesetze) zunutze.

Während sich nun Ungarn im allgemeinen der auch in Deutschland gebrauchten, liegenden Retorten (1000 mm Durchmesser und 3000 mm Länge) neben Meileröfen von 50 rm Füllung mit senkrechten Heizrohren bedient, schaffte das gern ins Gigantische gehende Amerika und auch Schweden neue und brauchbare Formen von Verkohlungsapparaten für große Füllungen, so den Meilerofen mit 400 rm Füllung und die liegende, durch Wagen chargierbare Retorte von 25—50 rm Füllung, der erste Verkohlungsapparat dieser Größe, welcher eine rationelle Entleerung sofort nach vollendetem Abtrieb, also ohne Erkalten gestattet.

Dagegen bleiben die Amerikaner in der Aufarbeitung der Destillate bis in die neuere Zeit rückständig.

Mit dem Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts sehen wir, daß auf der ganzen Linie der Holzverkohlungsindustrie eifrig an der Verbesserung der Arbeitsmethoden gearbeitet wird. Die unaufhaltsam steigenden Preise für das Rohmaterial, für das Brennmaterial, für die Löhne und für die allgemeinen Kosten eines Geschäftsbetriebes geben eine zwingende Anregung zur Verbilligung des Betriebes.

Es werden zunächst diejenigen Verkohlungs-systeme ausgeschaltet, welche mit einer großen Anzahl Retorten von relativ kleinem Füllraum arbeiten. Man hat sich überzeugt, daß man auch mit größeren Füllungen dieselben, ja bessere Ausbeuten erreicht, zumal noch mit geringeren Kosten an Anlagekapital, Brennmaterial, Löhnen und Unterhaltungskosten. Viele kleine Retorten gebrauchen naturgemäß mehr Aufsicht, mehr Handarbeit, mehr Brennmaterial.

Nordamerika, Schweden und Ungarn gehen vielfach zu den geräumigen Retorten über, welche die Verkohlung großer Holz-mengen auf einmal gestatten.

Das Prinzip des Reichenbachschen Ofens kommt wieder zur Geltung, denn die Verkohlungsapparate mit senkrechten Heizrohren (Füllung 50 rm Holz), der schwedische Carboofen (Füllung 400 rm Holz), der Müllersche Zellenofen mit künstlicher Abkühlung (Füllung 50 rm Holz) stellen nur Modifikationen desselben dar.

Der amerikanische Meilerofen greift auf das Prinzip des Schwartzschen Ofens zurück und unterscheidet sich eigentlich nur dadurch, daß viele Schwartz-Öfen zu einem System mit gemeinschaftlicher Kondensation vereinigt sind, und daß die Gasbewegung auf künstliche Weise geschieht.

Alle diese Konstruktionen setzen ein mehr oder weniger völliges Erkalten des Ofens vor dem Ziehen der Kohle voraus.

Die liegenden, zuerst in Amerika verwandten Großraumretorten von 25—50 rm Inhalt lassen eine Entleerung sofort nach dem Abtrieb zu und gestatten damit eine wesentlich rationellere Ausnutzung der Anlage und Ersparnis an Brennmaterial. Man darf sagen, daß dieses System das momentan beste ist.

Als erster „Fortschritt“ des 20. Jahrhunderts muß man also die Tatsache konstatieren, daß man beginnt, die kleinen Verkohlungsapparate allmählich wieder zu verlassen, um zu solchen von größeren Inhalt zurückzukehren, sich also dem Vorbild Reichenbachs, Hessels usw. anzuschließen.

Weiter schenkte man der Ausnutzung der bei der Verkohlung verloren gehenden Wärmequellen mehr Aufmerksamkeit.

Die aus den Retortenfeuerungen abziehenden Rauchgase wurden zum Trocknen oder mindestens zum Vorwärmen des zu verkohlenden Holzes herangezogen, die aus den Retortenkühlern entweichenden, unkondensierbaren, brennbaren Gase werden vor dem Verbrennen mit kostenlosen Wärmequellen vorgewärmt. Damit nun durch die Ausnutzung der in den Rauchgasen enthaltenen Wärmequellen keine Zugschwierigkeiten entstehen, werden Ventilatoren, Dampfstrahlgebläse usw. zur Erzeugung künstlichen Zuges eingeführt.

Die Gröndalsche Retorte z. B. zeigt theoretisch, wie man alle diese Wärmequellen und noch dazu für einen völlig kontinuierlichen Betrieb ausnutzen könnte. Leider ist aber der Betrieb dieses Systems zu kompliziert, um sich einzuführen.

Der Übergang zu großen Verkohlungsapparaten bedingt auch besondere Formen der Feuerungsanlagen. Hier sind es „Generatoren“, welche sich in die Holzverkohlungsindustrie eingeführt haben, zumal solche, die billige Holzsortimente in ein heizkräftiges Gas, unter Gewinnung eines gewissen Prozentsatzes essigsäuren Kalkes und Holzgeistes, verwandeln können.

Solche Heizgasgeneratoren, unter Gewinnung der Nebenprodukte, arbeiten in einigen Fabriken Ungarns und Rußlands.

Aber auch für die Aufarbeitung und Verwendung der Holzdestillate: Holzgas und Holzessigteerdämpfe, hat man neue Methoden gefunden.

Wir hörten schon oben, daß die unkondensierbaren Gase vor dem Verbrennen vorgewärmt werden. Aber damit hat man sich noch nicht begnügt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Gase, entsprechend ihrer Austrittstemperatur aus dem Retortenkühler, mehr oder weniger mit Holzdestillaten (Essigsäure, Holzgeist) gesättigt sind, und daß man diese Produkte durch eine intensive Waschung der Abgase mit Wasser in richtig dimensionierten Skrubbern gewinnen kann.

Diese Gase (Zusammensetzung siehe S. 46) eignen sich aber nicht nur für Heizzwecke, sondern auch für die Zwecke der Krafterzeugung, und es ist nicht leicht zu entscheiden, welche der beiden Verwendungsformen die rationellere ist. Den bedeutenden Fortschritten des Gas-

motorenbaues ist es zu danken, wenn diese Verwendungsart der unkondensierbaren Holzdestillationsgase sich einführt.

Nun die Aufarbeitung des Holzessigs. Daran wurde von 1750 bis 1900 kaum etwas geändert.

Der reiche Holzessig, wie er von den Retorten kommt, enthält immer einen erheblichen Prozentsatz Teer in Lösung. Dieser Teer muß durch eine Destillation entfernt werden, damit man am Ende der Fabrikation einen essigsäuren Kalk von 80 % erhält. Alle mechanischen Methoden (Zentrifugieren, Aussalzen) zur Entfernung des Teeres haben bisher versagt. Hier hilft nur eine zweite Destillation des Holzessigs, und diese kostet die Hauptmenge des in einer Holzdestillation überhaupt verbrauchten Brennmaterials. Da nun die Essigsäureindustrie infolge der nunmehr fast einheitlichen Anwendung des Schwefelsäureverfahrens nur essigsäuren Kalk von 80 % verwenden kann, so müssen heutigen Tages fast alle Holzdestillationen ihren Rohessig auf irgend eine Weise redestillieren. Diese Operation erfordert allein 50 % des gesamten für Dampferzeugung verbrauchten Brennmaterials.

Das D. R. P. 189303 von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz (erfunden vom Verfasser), erspart nun diese Redestillation, indem sämtliche Teerdämpfe durch einen zwischen Retorte und Kühler eingeschalteten Apparat in tropfbar flüssiger Form vor der Kondensation des Holzessigs ausgeschieden werden.

Dieses System, welches bereits seit Jahren in erfolgreicher, praktischer Ausnutzung ist, hat der bisher üblichen Aufarbeitung des Rohholzessigs ein durchaus anderes, viel einfacheres Gepräge erteilt.

Die kontinuierliche Holzgeistrektifikation, die kontinuierliche und mechanische Eintrocknung des holzessigsäuren Kalkes sind weitere und wichtige Neuerungen einer modernen Holzdestillationsanlage.

Die Anwendung von Verkohlungsapparaten für große Füllungen bei möglichst mechanischer Befüllung und Entleerung, die Anwendung von Generatorgasbeheizung, die Gewinnung von essigsäurem Kalk und Holzgeist aus Holzgeneratorgasen, die kostenlose Vortrocknung resp. Vorwärmung des zu verkohlenden Holzes, die rekuperative Vorwärmung der unkondensierbaren Holzgase vor der Verbrennung, die Auswaschung derselben und Anwendung für Kraftzwecke, die Gewinnung eines völlig teerfreien Holzessigs direkt aus dem Verkohlungsprozeß und damit zusammenhängend die Herstellung von grauem, essigsäurem Kalk ohne eine besondere Destillation des Holzessigs, die kontinuierliche Rektifikation des Rohholzgeistes unter Gewinnung von Reinmethyl in einer Operation, die kontinuierliche und mechanische Eintrocknung von Calciumacetatlösung sind markante Merkmale für eine moderne Holzverkohlungsanlage zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts.

Zweites Kapitel.

Das Rohmaterial der Holzdestillation.

Als Rohmaterial der Holzverkohlung dienen einmal alle die Teile von Bäumen und Sträuchern, welche man im gewöhnlichen Leben und in der Technik zum Unterschied von der Pflanzenanatomie mit „Holz“ bezeichnet, also die Masse des Stammes, der Äste und der Wurzeln, wie solche in Form von Scheiten, Rollholz, Knüppel, Reisig und Wurzeln bei der Holznutzung und Sortierung im Walde als sog. Brennholz erhalten werden. Neuerdings ist man aber auch mit entschiedenem Erfolge dazu übergegangen, nicht nur die nach der Aussortierung des Nutzholzes, Grubenholzes und des Holzes für Papierfabrikation verbleibenden Holzsortimente — die Abfälle des Waldes — durch Verkohlung zu verwerten, sondern auch die mannigfachen Abfälle bei der mechanischen Weiterverarbeitung des Nutzholzes in Sägemühlen usw. In diesen Werken entstehen oft große Mengen geformten Holzes, welche als Schwarten, Latten usw. durch die Arbeit des Gatters abfallen, und auch amorphe Abfälle, wie Sägemehl usw. Während letzteres nun für die Verkohlung kein geeignetes Material darstellt, eignen sich die oft sehr billigen Abfallschwarten und Abfalllatten sehr gut als Rohmaterial der Holzverkohlung, und macht Schweden hiervon einen umfangreichen praktischen Gebrauch. Die Schwarten und Latten werden verkohlt, das Sägemehl dient als Brennmaterial.

Man ist aber bei dem Holz als Rohmaterial nicht stehen geblieben, sondern es werden auch andere, größtenteils aus Zellulose und Lignin bestehende pflanzliche Produkte, wie z. B. Fruchtkerne, der Verkohlung unterworfen. Die extrahierten Palmkerne, die Schalen der Kaffee Frucht und speziell die in Italien und Spanien in gewaltigen Quantitäten bei der Olivenölgewinnung als Rückstände der Ölpressung und Olextrahierung verbleibenden Olivenkerne, die sog. „Grignons“, geben ein brauchbares Material zur Gewinnung von essigsaurem Kalk und Holzgeist in guten Ausbeuten, und ist diese Industrie bereits praktisch in Spanien in Ausführung begriffen.

Abgesehen von diesem anormalen Rohmaterial sind es immer die Abfälle des Waldes oder die Abfälle der Holzbearbeitung, welche zur trockenen Destillation des Holzes dienen.

Zum Verkohlen können fast alle Holzarten Verwendung finden, und wird die Verwendung der einen oder anderen Art in erster Linie durch den beabsichtigten Zweck, ob hauptsächlich Holzgeist und Essigsäure neben Holzkohle oder Terpentinöl und Teer als Hauptprodukte gewonnen werden sollen, und dann auch vor allen Dingen durch lokale, wirtschaftliche Verhältnisse bedingt.

Die Verschiedenartigkeit der Hölzer hat ihren Grund in dem anatomischen Bau des Zellengewebes, sowie in der wechselnden Zusammensetzung des letzteren und der Zellsaftbestandteile.

Je nach der Dichtigkeit des Zellengewebes, dem spez. Gewicht des Holzes, der Größe seines Widerstandes bei der mechanischen Bearbeitung — seiner Festigkeit — unterscheidet man harte und weiche Hölzer, und je nachdem Blattbelaubung neben einem vorwiegenden Gehalt an Extraktivstoffen im Zellgewebe oder Nadelbelaubung neben vorwiegend Harzbestandteilen und ätherischen Ölen im Zellgewebe vorhanden sind, unterscheidet man auch Laub- und Nadelholz, letzteres auch durch die ganz charakteristische Form des Zellgewebes.

Nach der Härte ordnen sich die Hölzer in folgender Weise:

sehr hart	Weißdorn,
hart	Ahorn, Hainbuche, Wildkirsche, Weißbuche.
ziemlich hart	Eiche, Zwetsche, Robinie, Ulme,
etwas hart	Buche, Nußbaum, Birnbaum, Apfelbaum, Edelkastanie,
weich	Fichte, Tanne, Kiefer, Lärche, Erle, Birke, Roßkastanie, Esche,
sehr weich	Linde, Pappel, Weidenarten.

Die in folgender von Senfft bearbeiteter Tabelle auf Grund einheitlicher, vergleichender Laboratoriumsversuche zusammengestellten Ausbeuten an Destillationsprodukten aus verschiedenen Hölzern zeigen, daß die Laubhölzer eine höhere Essigsäure- und Methylausbeute, die Nadelhölzer dagegen eine höhere Teerausbeute erzielen lassen, die Kohleausbeute aber bei allen Holzarten gleichartig ist. Daraus und aus den weiter unten beschriebenen Eigentümlichkeiten der einzelnen Holzarten leitet sich die Verwendung derselben für die Verkohlung ohne weiteres ab.

Alle Holzarten sind somit in der Regel gleichmäßig gut für die Gewinnung der Holzkohle. Laubhölzer werden hauptsächlich zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure und Holzgeist, die Nadelhölzer dagegen zum Zwecke der Gewinnung von Terpentinöl, Teer und Kohle verarbeitet.

Für die Ausbeuten an Essigsäure und Methylalkohol ist ferner das relative Verhältnis zwischen Zellulose und Lignin im Holz maßgebend, da aus Lignin überhaupt kein Methylalkohol und außerdem auch weniger Essigsäure resultiert.

(Siehe Tabelle S. 14 und 15.)

Anatomie des Holzes. — Treten wir nun noch kurz den äußeren Merkmalen der Holzmasse näher, so beobachten wir auf dem Querschnitt folgende Schichten:

In der Mitte liegt das aus ziemlich lockerem Zellgewebe bestehende Mark, durch dessen Schwindung in älteren Bäumen oft Hohlräume entstehen. Um das Mark herum lagert sich der sog. Holzkörper, der nur durch die Markstrahlen in radialer Richtung unterbrochen wird. Diese Holzmasse ist aus der Tätigkeit des Bildungsgewebes (Kambium) hervorgegangen. Dasselbe hat seinen Sitz zwischen dem Holze und dem Baste und erfüllt die Aufgabe, alljährlich den zwischen ihm und dem Mark gelegenen aus Tracheiden, Holzfasern, Holzparenchym und Markstrahlen bestehenden Holzkörper zu verdicken. Diese Holzneubildungen besorgt das Kambium nicht regelmäßig, indem während der Zeit der Saftfülle — also im Frühjahr — die Holzelemente weiter, größer und dünnwandiger, im Herbste dagegen mehr eng, aber dickwandiger gestaltet werden.

Dieses periodische Wachstum prägt sich auf dem Querschnitt des Holzes sehr deutlich in Form der sog. Jahresringe aus, welche durch den schroffen Wechsel der Beschaffenheit im Frühjahrs- und Herbstholz entstehen. Die Breite dieser Jahresringe ist nun je nach Alter, Standortsbeschaffenheit usw. verschieden.

Hölzer mit breiten Jahresringen nennt man grobjährig, solche mit feinen Jahresringen feinjährig. Erstere sind weniger fest als die letzteren. Außer den Jahresringen im Holzgewebe tritt durch die verschiedene Beschaffenheit der älteren und jüngeren Holzschichten eine weitere Differenzierung der Holzmasse ein, und zwar ist das ältere Holz — Kernholz — durch größere Härte und nicht selten durch dunklere Farbe — z. B. bei den harzhaltigen Wurzelhölzern der Koniferen — von dem jüngeren Splint unterschieden, der aus noch lebensfähigen Organen besteht und sich an der Leitung und Aufspeicherung der Stoffe beteiligt.

Der Holzkörper selbst wird nach außen hin durch die im gewöhnlichen Leben als Rinde bezeichnete Schicht abgegrenzt, jenem Gewebekomplex, welcher dem im Dickenwachstum begriffenen Stamme als Schutzmantel — Periderm — dient.

Zwischen diesem und dem Kambiumring findet sich noch eine anatomisch scharf gekennzeichnete Gewebeschicht, nämlich das aus langen, biegsamen Zellen bestehende Bastgewebe, dessen vielfache, industrielle Ausnutzung bekannt ist.

Das Periderm setzt sich aus dem „Kork“ und einem fortwachsenden Bildungsgewebe zusammen, dem Phellogen. Indem von letzterem bewirkte Korkneubildungen außerhalb liegende Gewebeteile die Wasserzufuhr abschneiden, entstehen jene ausgetrockneten, als „Borke“ bezeichneten Gewebemassen.

Ausbeuten an Holzdestillaten nach Versuchen von Senfft.

a = langsame Verkohlung. b = schnelle Verkohlung.

	Gesamt- Destillat kg	Teer kg	Essig:		Essig- säure- Ausbeute kg	Kohle:		Gase kg
			Ausbeute kg	Säure- gehalt %		Ausbeute kg	Gewichts- zunahme %	
1. <i>Carpinus Betulus</i> L., Stamm gesund	a	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	b	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
2. <i>Rhamnus frangula</i> L., geschälte Stämmechen, gesund	a	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,71
	b	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,09
3. <i>Alnus glutinosa</i> Gaertn., Stamm ge- schält, gesund	a	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
	b	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13
4. <i>Betula alba</i> L., Stamm gesund	a	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	b	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
5. <i>Sorbus aucuparia</i> L., Stamm gesund	a	7,43	44,11	12,60	5,56	27,84	4,62	20,62
	b	6,41	39,99	10,41	4,16	20,20	8,72	33,40
6. <i>Fagus silvatica</i> L., Stamm gesund	a	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	b	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,75
7. <i>Fagus silvatica</i> L., Ast gesund	a	4,81	45,08	11,40	5,14	26,90	5,95	23,92
	b	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,56

8. <i>Populus tremula</i> L., Stamm gesund	{ a	47,44	6,19	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,09
	{ b	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	—	32,31
9. <i>Fagus silvatica</i> L., Ast brandig.	{ a	51,31	3,56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,56	25,46
	{ b	47,32	5,99	41,33	8,88	3,67	20,98	—	31,70
10. <i>Quercus robur</i> L., Stamm gesund	{ a	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	{ b	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
11. <i>Pinus Abies</i> L., Stamm gesund	{ a	45,37 ¹⁾	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,36
	{ b	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,07
12. <i>Pinus Larix</i> L., Stamm gesund	{ a	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	{ b	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
13. <i>Pinus Abies</i> L., Stammanbruch	{ a	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,78
	{ b	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41
14. <i>Pinus Abies</i> L., Ast gesund	{ a	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,11
	{ b	43,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	32,80
15. <i>Pinus Abies</i> L., Borke	{ a	40,53	6,99	33,54	3,34	1,12	30,24	—	29,23
	{ b	37,80	5,36	32,44	2,64	0,86	31,59	—	30,61

Je nachdem nun diese Korkentwicklung schwach oder mächtig ist, zeigen die Stämme eine glatte Rinde mit dünner Korkhaut, wie die Buche, Hainbuche, Weißtanne, oder einen riesigen dicken Korkmantel, wie die Korkeiche.

Chemie der Holzmasse. — Die chemische Grundlage des Holzes bildet die sog. Zellulose $C_6H_{10}O_5$ (mit 44% Kohlenstoff) und die in ihrer Zusammensetzung noch nicht näher bekannte, kohlenstoffreichere, als „Lignin“ oder „Sklerogen“ $C_{19}H_{24}O_{10}$ bezeichnete, wahrscheinlich aus mehreren chemischen Verbindungen bestehende Substanz. Außerdem findet man in den diversen Holzarten Eiweißkörper, Stärke, Dextrin, Zucker, Gerbsäure, Farbstoffe, Harze, ätherische Öle, Mineralstoffe, Wasser usw.

Trotz des Vorkommens dieser durchaus verschiedenen zusammengesetzten Verbindungen im Holz, zeigt dasselbe in seiner elementaren Zusammensetzung meist wenig Unterschiede, was darauf zurückzuführen ist, daß die Hauptgrundmasse der Hölzer überwiegend aus Zellulose besteht, welche als einheitlich chemisches Produkt stets dieselbe Zusammensetzung zeigt.

Zahlreiche Untersuchungen haben als mittlere Zusammensetzung des Holzes folgende Zahlen angegeben:

	C	H	O + N	Asche	Wasser
	%	%	%	%	%
Holz, absolut aschefrei und wasserfrei . . .	50	6	44	—	—
Holz, aschehaltig, aber wasserfrei . . .	50	6	43	1	—
Holz, aschehaltig und lufttrocken . . .	40	4,8	34,2	1	20

Der Stickstoffgehalt des Holzes beträgt selten mehr als 0,5%, und bedingt derselbe das Auftreten von Ammoniak und anderen stickstoffhaltigen Basen (Aminen) in den Holzdestillaten.

Eine gewisse Wichtigkeit kommt dem Aschegehalt zu, denn je größer der Aschegehalt im Holz ist, um so größer ist auch derjenige der Holzkohle, und dieser Umstand ist bei Verwendung der Holzkohle zu hüttenmännischen Zwecken von Bedeutung.

Speziell reich an Aschebestandteilen ist die Rinde, deren Aschegehalt oft mehrere Prozente beträgt. Die Entfernung der Rinde vor der Verkohlung ist deshalb nicht nur von gutem Einfluß auf die Verkohlung selbst, sondern auch auf die Qualität der Holzkohle.

Die Angaben verschiedener Autoren über den Aschegehalt der Hölzer schwanken derartig, daß eine Wiedergabe dieser untereinander so differierenden Zahlen praktisch keinen Wert hat.

Da nun gewisse lokale Bedingungen eine Verwendung des Holzes auch als Brennmaterial fordern, so ist es notwendig, dem kalorimetrischen Wert des Holzes als Brennmaterial etwas näher zu treten.

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs beträgt = 8137 Kalorien, diejenige des Wasserstoffs = 34230 Kalorien.

1 kg lufttrockenes Holz enthält nach oben:

0,40	kg Kohlenstoff à 8137 Kal.,
0,043	„ Wasserstoff à 34230 Kal.,
0,342	„ Sauerstoff,
0,01	„ Asche,
0,200	„ Wasser,
<hr style="width: 100%;"/>	
1,000 kg.	

Behufs Berechnung des Brennwertes nach der Dulong'schen Formel ist die als zu Wasser gebunden gedachte Wasserstoffmenge in Abzug zu bringen. Die 0,342 kg Sauerstoff entsprechen $= \frac{2 \cdot 0,342}{16} = 0,042$ kg Wasserstoff, so daß $0,048 - 0,042 = 0,006$ kg Wasserstoff frei bleiben. Danach berechnet sich die Verbrennungswärme:

0,040	kg Kohlenstoff à 8136 Kal.	= 3254,4 Kal.
0,006	„ Wasserstoff „ 34230	„ = 205,3 „
		<hr style="width: 100%;"/>
		= 3459,7 Kal.

Da nun aber das bei der Verbrennung entstehende Wasser = 0,432 kg und das ursprünglich im Holz enthalten gewesene Wasser = 0,200 kg verdampft werden muß, so reduziert sich dieser Brennwert noch um diejenigen Wärmemengen, welche zur Verdampfung des Wassers nötig sind, und welche $0,632 \cdot 630 = 399,2$ Kal. entsprechen.

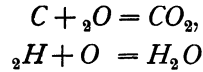
Der theoretische Wärmeeffekt eines Kilogramm lufttrockenen Holzes obiger Zusammensetzung beträgt mithin

	= 3459,7
	— 399,2
<hr style="width: 100%;"/>	
= 3080,5 Kal.	

Der praktische Heizwert des Holzes ist aber durch diese Zahl nicht gegeben, denn in den industriellen Feuerungen ist eine absolute Ausnutzung der entwickelten Verbrennungswärme unmöglich.

Da entstehen Verluste durch die Strahlung des Mauerwerkes, durch die heiße Asche und vor allen Dingen durch die von den Rauchgasen mit weggeführten Wärmemengen. Je nach der Höhe des Schornsteins, der Witterungsverhältnisse, kurz dem „Zug“ des Schornsteins, vor allen Dingen aber der Aufmerksamkeit des die Feuerungen bedienenden Heizers wechselt die Menge der Rauchgase und deren Abzugstemperatur bedeutend. Die Summe der einzelnen Komponenten der Rauchgase, multipliziert mit Temperatur und der spez. Wärme derselben, stellen die hauptsächlichsten Verluste einer industriellen Feuerung dar.

Berechnen wir zunächst die zum Verbrennen von 1 kg Holz obiger Zusammensetzung erforderliche Luftmenge. Nach den Formeln



gebrauchen:

$$0,4 \text{ kg } C = \frac{32 \cdot 0,4}{12} = 1,066 \text{ kg Sauerstoff,}$$

$$0,006 \text{ " } H = \frac{0,006 \cdot 10}{2} = 0,048 \text{ " "}$$

$$= 1,114 \text{ kg Sauerstoff}$$

$= \frac{100 \cdot 1,114}{23} = 4,84 \text{ kg Luft mit } 1,114 \text{ kg Sauerstoff und } 3,726 \text{ kg Stickstoff, und bilden } 1,466 \text{ kg Kohlensäure und } 0,054 \text{ kg Wasserdampf. In industriellen Feuerungsanlagen kommt man aber nicht mit der theoretischen Menge Luft aus, sondern man bedarf bei einer rationellen Feuerung doch immerhin der doppelten Menge, d. h. } 9,68 \text{ kg Luft für } 1 \text{ kg Holz obiger Zusammensetzung.}$

Wenn man also 1 kg Holz von 15° C. obiger Zusammensetzung mit $9,68 \text{ kg Luft}$ von gleicher Temperatur verbrennt, so resultieren als Verbrennungsprodukte

0,632 kg Wasserdampf,
 1,466 " Kohlensäure,
 1,114 " Sauerstoff (aus der überschüssigen Luft),
 7,452 " Stickstoff.

Nehmen wir nun an, daß diese Produkte mit 340° die Feuerung verlassen, dann betragen die durch diese Rauchgase abgeführten Wärmemengen:

Kohlensäuregehalt	{	0,632 kg H_2O .	(340 - 15) .	0,48 =	105,92 Kal.
= ca. 10 Volumen-		1,466 " CO_2 .	(340 - 15) .	0,217 =	103,38 "
prozent bei 0° und		1,114 " O .	(340 - 15) .	0,218 =	79,00 "
760 mm		7,458 " N .	(340 - 15) .	0,244 =	591,00 "
					= 879,30 Kal.
					= ca. 880 "

1 kg Holz obiger Zusammensetzung kann also mit dem zweifachen Luftquantum verbrannt und bei einer Austrittstemperatur der Rauchgase von 325° C. über der Eintrittstemperatur nicht mehr als maximal

$$3080$$

$$- 880$$

$$= 2200 \text{ Kal.}$$

exkl. des Strahlungsverlustes, oder ca. 2000 Kal. inkl. aller Verluste entwickeln, d. h. $\frac{2000}{530} = 3,77 \text{ kg Wasserdampf}$ erzeugen, wenn das Speisewasser auf 100° C. vorgewärmt ist.

Diese berechnete Verdampfleistung entspricht auch ungefähr den praktischen Ergebnissen und zeigt auch, welchen großen Einfluß der Wassergehalt des Holzes in bezug auf seinen Wert als Brennmaterial und auf die Brennmaterialmenge, die zur Destillation einer bestimmten Menge Holz erforderlich ist, hat.

Das Wasser bildet insofern einen sehr wichtigen Bestandteil des Holzes, als es neben der Zellulose und dem Lignin die Hauptmasse des Holzes ausmacht und dadurch nicht nur von größtem Einfluß auf den Wert des Holzes, sondern auch auf das Ausbringen an Holzkohle, die Ausbeute an flüchtigen Holzdestillaten, auf den gesamten Brennmaterialverbrauch einer Holzdestillationsanlage und auf deren Gesamtleistung ist.

Dem Wasser- oder Feuchtigkeitsgehalt des Holzes, der Veränderlichkeit desselben, welche zugleich die Veränderlichkeit der Dichte zur unmittelbaren Folge hat, der Dichte selbst, sowie der Veränderlichkeit des Volumens, welche ebenso wie die Veränderlichkeit des Gewichtes mit der Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes zusammenhängt, ist deshalb bei Beurteilung des Wertes eines Holzes besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Dichte, H_2O -Gehalt, Volumen und Gestalt derart, daß jede Änderung in der einen Richtung eine Änderung in allen anderen unbedingt nach sich zieht.

Allgemein gültige Zahlen für den Wassergehalt frisch geschlagener Hölzer lassen sich naturgemäß nicht aufstellen, denn je nach der Jahreszeit, der Holzart, dem Standort und dem Alter ist der Wassergehalt durchaus verschieden.

Im Frühjahr und Sommer ist die Saftmenge — also auch der Wassergehalt — größer als im Winter, besonders im Frühjahr, wo ja bekanntlich viele Bäume (z. B. Birke) ohne allen äußeren Reiz den überschüssigen Saft ausscheiden. Das Winterhalbjahr ist daher die beste Fällungszeit für die zum Brennen oder Verkohlen bestimmten Hölzer.

Bei fettem, fruchtbarem Boden, günstigen klimatischen Verhältnissen ist das Wachstum der Bäume üppiger, die Jahresringe werden größer, die Gefäße weiter, und schwinden solche Bäume in der Verkohlungshitze bedeutender, geben deshalb weniger und leichtere Kohle, als solche, die infolge entgegengesetzter Einflüsse ein schwereres und dichteres Gefüge erhalten haben. Kohle von solchen Bäumen ist immer besser.

Junges Holz ist naturgemäß saftreicher, also weniger zum Verkohlen geeignet, als älteres, doch bringt auch ein zu hohes Alter Nachteile mit sich. So sondern sich beim Verkohlen von Buchenholz von hohem Alter die Längsfasern des Holzes scharf ab, die Kohle wird rissig und gibt beim Transport und der Lagerung mehr Abfall.

Endlich ist noch hervorzuheben, daß auch Stamm, Wurzelspitzen und Astholz einen Unterschied im Saftgehalt erkennen lassen, ebenso treten Differenzen des Wassergehaltes zwischen Kern und Splint auf.

Folgende Tabelle zeigt beispielsweise den Wassergehalt verschiedener Hölzer, und zwar zeigt Spalte 1 den aus 12 Monatsbeobachtungen berechneten Jahresdurchschnitt, Spalte 2 in einzelnen Fällen beobachtete Extreme:

100 Teile frisches Holz enthalten in %:

	1.	2.		1.	2.
Kiefer	61	15—64	Saalweide	42	30—49
Fichte	56	11—57	Buche	39	20—43
Linde	52	36—57	Ahorn	39	27—49
Schwarzpappel	52	43—61	Hainbuche	37	22—41
Lärche	50	17—60	Eiche	35	22—39
Erle	50	33—58	Zwetsche	34	19—39
Roßkastanie	48	37—52	Ulme	34	24—44
Birke	47	24—53	Robinie	29	12—38
Apfelbaum	43	34—52	Esche	27	14—34

Schütte und Hartig dagegen fanden:

	Wasser in %:		Wasser in %:
Hainbuche	18,6	Rotbuche	39,7
Saalweide	26	Erle	41,6
Ahorn	27	Espe	43,7
Vogelbeere	28,3	Ulme	44,5
Esche	28,7	Rottanne	45,2
Birke	30,8	Linde	47,1
Eiche	34,7	Ital. Pappel	48,2
Stieleiche	35,4	Lärche	48,6
Weißtanne	37,1	Baumweide	50,6
Roßkastanie	38,2	Schwarzpappel	51,8
Kiefer	39,7		

Nach Chevandiers Untersuchungen endlich zeigen die Holzarten folgenden Wechsel im Wassergehalte, in Gewichtsprozenten angegeben:

Holz	Geklobenes Stammholz				Starkes Astholz				Schwachtes Astholz			
	Monate nach dem Fällen:											
	6	12	18	24	6	12	18	24	6	12	18	24
Rotbuche	23,24	19,34	17,40	17,74	33,48	24	19,8	20,32	30,44	23,46	18,60	19,95
Eiche	29,63	23,75	20,74	19,16	31,2	26,90	24,55	21,09	32,71	26,74	23,35	20,28
Weißbuche	24,08	20,18	18,77	17,94	31,38	25,89	22,33	19,30	27,19	23,08	20,60	18,59
Birke	23,28	18,10	15,98	17,17	37,34	28,99	24,12	21,78	39,72	29,01	22,73	19,52
Tanne	28,56	16,65	14,78	17,22	28,29	17,41	15,09	18,66	33,78	16,87	15,21	18,09
Fichte	29,31	28,54	15,81	17,76	35,30	17,59	15,72	17,39	41,49	18,67	15,63	17,42

Diese so verschiedenen Zahlen obiger Tabelle lehren, daß von einer Normierung des Wassergehaltes frisch geschlagenen Holzes nicht wohl die Rede sein kann, daß sich aber nach einer gewissen Zeit des Fällens und Lagerns — ca. 12 Monate nach dem Schlagen — der Wassergehalt der verschiedenen Hölzer auf eine ziemlich konstante Zahl einstellt, nämlich annähernd 20%.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß absolut wasserfreie Hölzer nicht so gute Ausbeuten geben als Hölzer mit einem Wassergehalt von 10—20%.

Um also von Anfang an ein möglichst wasserarmes Holz zu erhalten, wird die Fällung des Holzes, wenn dieses irgend geht, im Winterhalbjahr vorgenommen, da in dieser Jahreszeit das Holz am saftärmsten ist, wie dies z. B. auch aus Schüblers Versuchen hervorgeht. Derselbe fand an Prozenten Wasser:

	Ende Januar	Anfang April
im Eichenholz	28,8	38,5
„ Ahornholz	33,6	40,3
„ Tannenholz	52,7	61,0

In dem Winterholz ist also nicht nur weniger Wasser enthalten, sondern auch die Menge der vorhandenen Extraktivstoffe (Salze, organische Verbindungen usw.) ist eine geringere. Da diesen Körpern nun zweifelsohne hygroskopische Eigenschaften zukommen, so wird ein an diesen Stoffen relativ armes Holz leichter austrocknen.

Bei einem angenommenen mittleren Wassergehalt des frisch geschlagenen Holzes von 40% müssen also mindestens 50% des Wassers verdampft werden, damit das Holz auf dem Wassergehalt der Lufttrockenheit = 20% ankommt.

Weiter unten bei Vorbehandlung des Holzes werden wir sehen, daß es zur Erreichung dieses Zieles zwei Wege gibt, nämlich:

1. eine natürliche Abtrocknung des Holzes an der Luft und
2. eine künstliche Trocknung des Holzes mit Hilfe von Wärmezufuhr.

Von diesen beiden Methoden eignet sich mit wenigen Ausnahmen nur die natürliche Trocknung für die Zwecke der Holzdestillation, weil sich die künstliche Trocknung infolge der hohen Anlagekosten einer Trockeneinrichtung, dem Brennmaterial- und dem Kraftverbrauch einer solchen Anlage viel zu teuer stellt.

Die Abtrocknung des Holzes von 40% Wassergehalt auf 20% wird daher rationell nur durch einen ca. 12—18 Monate erfordernden Lagerprozeß an der Luft durchgeführt.

Spezifisches Gewicht. — Obgleich das spez. Gewicht der kompakten Holzmasse an und für sich höher als 1,000 liegt, so schwimmt doch das Holz infolge der darin enthaltenen Luft gewöhnlich auf dem Wasser.

Für die Praxis haben die das absolute spez. Gewicht angegebenden Zahlen wenig Wert, um so mehr aber die Zahlen, welche das Gewicht eines Raummaßes Holz, wie es der Forstbetrieb liefert, angeben.

Als Einheit im Brennholzhandel gilt für Frankreich, Belgien, Österreich-Ungarn, Deutschland und Schweden der Raummeter = rm, d. h. diejenige Holzmasse, welche sich in das abgesteckte Raummaß von 1 cbm einschichten läßt. Rußland rechnet nach Saschinen = 9,71 rm, England nach Cords (14' lang, 3' hoch, 3' breit) à 3,568 rm, Nordamerika gleichfalls nach Cords (8' lang, 4' breit, 4' hoch) aber 3,624 rm.

Das Gewicht dieser abgemessenen Holzeinheiten ist nun je nach Ausführung der Schichtung, Qualität, Art und Dimension des Holzes durchaus verschieden und insofern nicht sehr wichtig, als diese Zahl — ohne gleichzeitig den Wassergehalt zu kennen — keine Anhaltspunkte über die zu erwartenden Ausbeuten an Holzkohle und Destillaten geben kann. Bei lufttrockenem Holz, also bei bekanntem Wassergehalt, dagegen kann man aus dem Gewicht der Brennholzeinheit (rm, Saschin, Cord) sehr wohl einen Schluß auf den Wert desselben ziehen, denn das Gewicht der lufttrockenen Brennholzeinheit ist direkt proportional der darin enthaltenen Holzmasse.

Leider ist das Gewicht der lufttrockenen Brennholzeinheit sowohl für verschiedene Holzarten, als auch für gleiche Holzarten durchaus nicht konstant, sondern abhängig von der relativen Trockenheit, Gestalt, Länge und Dicke der einzelnen Holzstücke, dem Schwindmaß, Standort, der Jahreszeit, dem Klima, der örtlichen Lage im Baume, dem Wassergehalt, der mehr oder weniger geschickt ausgeführten Schichtung und den Fehlerquellen der niemals einwandfreien praktischen Messungsmethoden.

Angaben über Ausbeuten, die sich auf die Brennholzraumeinheit beziehen, ohne gleichzeitige Angabe des Wassergehaltes und des Gewichtes der Brennholzeinheit haben geringen Wert, ebenso die Angaben von Gewichten der Brennholzeinheiten verschiedener Holzarten ohne diese Erläuterungen.

Die Ausbeuten sind immer abhängig von dem Gewicht der absolut trockenen Holzmasse, welche in einer Brennholzeinheit enthalten ist, und deren relativen Gehalt an Zellulose, Lignin und bei Nadelhölzern an Terpentin.

Das Volumen dieser absolut trockenen in der Brennholzeinheit enthaltenen Holzmasse nennt man den Derbgehalt.

Folgende Zahlen, welche einer Verschmelzung von Forsttabellen mit praktisch erzielten Werten entstammen, geben einigermassen brauchbare Anhaltspunkte zur Berechnung des Derbgehaltes von Brennholzeinheiten (rm, Saschin, Cord) nach deutschem Modus.

Der Derbgehalt bei			
Brennscheiten	I. Kl.	beträgt ca.	= 0,614 fm
"	II.	" " " "	= 0,60 "
Rollen	100—200 mm	Durchmesser	= 0,72 "
"	150—200 "	" "	= 0,70 "
Prügel	100—150 "	" "	= 0,614 "
"	70—100 "	" "	= 0,60 "
Stockholz	40—80 "	" "	= 0,5—0,42 "

Diese Zahlen können aber nur Anhaltspunkte zur Schätzung des ungefähren Wertes sein, denn sie sind nicht nur vom Ausmaß, sondern auch von der Verschiedenheit des Durchmessers der einzelnen Stücke, vom Gerade- oder Krümmsein, von der Art des Aufsetzens, von der Ästigkeit, Rindenstärke und Holzgattung abhängig.

Da schwache Hölzer nicht nur einen geringeren Festgehalt besitzen, sondern im Verhältnis zur Holzmasse auch relativ markreich sind, so wird in den meisten Fällen die Verwendung solcher Hölzer zum Verkohlen keine Vorteile bieten.

Multipliziert man die obigen Zahlen mit dem eigentlichen spez. Gewicht der Holzmasse, also dem Gewicht eines kompakten Holzwürfels von 1 m Länge, 1 m Breite und 1 m Höhe, so findet man die in einer Brennholzeinheit enthaltene Holzmasse dem Gewichte nach.

Das spez. Gewicht eines Holzes wird in erster Linie durch das prozentuale Verhältnis zwischen den Hohlräumen und der festen Substanz innerhalb dieses Würfels bedingt, und wiederum spielen die Jahresringe bei Beurteilung desselben eine Rolle insofern, als Holzarten mit engen Jahresringen auch immer die relativ schwersten sind. Während nun bei ringporigen Hölzern gerade das Gegenteil obwaltet, haben bei zerstreutporigen Hölzern die Jahresringe einen geringeren Einfluß auf die Holzschwere. Aber auch diese Verhältnisse können nicht als Grundsätze aufgefaßt werden, indem dieselben durch die Verschiedenartigkeit der Einflüsse von Standort, Wärme, Licht, Nahrungs- und Wassergehalt des Bodens usw. sehr variiert werden können. Der feuchte Boden gibt fast immer breitringiges Holz von minder guter Beschaffenheit, und dies gilt sowohl für Nadel- als auch für Laubholz. Fruchtbare Boden dagegen gibt breitringiges Holz von guter Qualität, und während dies besonders bei Buche und Eiche zu beobachten ist, gedeiht Nadelholz weniger gut unter diesen Verhältnissen.

Wie schon oben erwähnt, zeigen die aus verschiedenen Höhenlagen des Baumes entnommenen Holzteile auch eine verschiedene Dichte. Astholz ist meistens schwerer wie Schaftholz, Wurzelholz — mit Ausnahme des Wurzelhalses und der harzreichen Wurzelhölzer der Nadelbäume — meistens leichter als diese, und zwar je dünner dasselbe, um so leichter ist es. Maserwuchs, wimmriger Wuchs, gesunde Wundnarben, Astknoten,

Überwallungsharze usw. erhöhen die Dichte bedeutend. Bei gleichen Jahresringen ist trockenes Kernholz meist leichter als Splint (wie bei Buche, Eiche), doch tritt auch das Gegenteil ein, wie bei Kiefer, oder es sind beide gleich, wie bei Fichte. Verschiedentlich ausgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß die Dichte der einzelnen Holzpartien am Baume mit der relativen Höhenlage der Teile abnimmt.

Nach den Ermittlungen von Gayer wiegt 1 fm (d. h. ein kompakter Holzwürfel von 1 m Länge, 1 m Breite und 1 m Höhe) in frischem und lufttrockenem Zustande in Kilogramm:

	frisch gewogen	lufttrocken gewogen
bei Stieleiche	1040	760
„ Esche	880	750
„ Traubeneiche	1010	740
„ Rotbuche	980	710
„ Weißbuche	1050	740
„ Ulme	950	690
„ Bergahorn	930	660
„ Birke	960	650
„ Lärche	810	590
„ Schwarzkiefer	970	510
„ Schwarzerle	830	540
„ Saalweide	850	530
„ gemeiner Kiefer	820	520
„ Aspe	810	510
„ Weißerle	800	490
„ Silberpappel	950	480
„ Tanne	970	470
„ Fichte	760	450
„ Linde	740	450
„ Weimutskiefer	830	390

Um nun mit Hilfe dieser Zahlen die in einer metrischen Brennholzeinheit enthaltene Gewichtsmenge der Holzmasse von 100 % zu ermitteln, multipliziert man den Derbgehalt derselben mit der für lufttrockenes Holz nach der Tabelle Gayer ermittelten Dichte eines Festmeters. Z. B. sei die in 1 rm lufttrockenem Knüttel-Buchenholz enthaltene Holzmasse zu berechnen. Die Knüttel (Prügel) haben im Durchschnitt einen Durchmesser von 90 mm. Ein solcher Raummeter hat laut Tabelle auf S. 23 = 0,60 fm. 1 fm Rotbuche wiegt lufttrocken nach der Tabelle Gayers = 710 kg, 1 rm lufttrockene Buchenknüttel von 90 mm Durchmesser werden deshalb $0,60 \cdot 710 = 426$ kg wiegen. Bei 20% Wassergehalt würde demnach 1 rm lufttrockene Buchenknüttel von 90 mm Durchmesser = $\frac{80 \cdot 426}{100} = 340,8$ kg Holzmasse von 100% enthalten.

Folgende Tabelle enthält die mit Hilfe der beiden Tabellen (S. 23 u. 24) berechneten Gewichte pro 1 rm lufttrockenes Holz und der in 1 rm enthaltenen Holzmasse von 100 %:

Holzart	Lufttrockenes Scheitholz I. und II. Klasse, 1 rm = 0,62 fm, Wassergehalt = 20 %		Lufttrockene Knüppel 70/100 mm Durchmesser, 1 rm = 0,60 fm, Wassergehalt = 20 %		Lufttrockenes Stockholz, Knüppel 40/60 mm Durchm., 1 rm = 0,42 fm, Wassergehalt = 20 %	
	Ein Raummeter					
	wiegt kg	enthält trockene Holzmasse von 100 % in kg	wiegt kg	enthält trockene Holzmasse von 100 % in kg	wiegt kg	enthält trockene Holzmasse von 100 % in kg
Stieleiche	471	376	456	364	319	265
Esche	465	372	450	360	315	252
Traubeneiche . .	459	368	444	355	311	249
Rotbuche	440	352	426	340	298	239
Weißbuche	459	368	444	355	311	249
Ulme	428	340	414	331	290	232
Bergahorn	409	320	396	317	277	222
Birke	403	292	390	312	273	218
Lärche	366	292	354	283	249	199
Schwarzkiefer . .	316	252	306	245	214	171
Schwarzerle . . .	335	268	324	259	227	182
Saalweide	329	264	318	254	223	178
Gemeine Kiefer . .	322	256	312	250	218	174
Aspe	316	252	306	245	214	171
Weißerle	304	244	294	235	206	165
Silberpappel . . .	298	240	288	230	202	162
Tanne	291	232	282	226	197	158
Fichte	279	224	270	216	189	151
Linde	279	224	270	216	189	151
Weimutskiefer . .	242	192	234	187	164	131

Da nun diese in einem Raummeter Holz enthaltene Holz trockenmasse für die Ausbeute maßgebend ist, der Einkauf des Holzes aber meistens nach Volumeneinheiten geschieht, diese aber in bezug auf ihren Gehalt an Holzmasse von 100 %, je nachdem sie auf „Waldraummeter“ oder „Retortenraummeter“ bezogen sind, sehr schwanken können, so sieht man, daß sich Ausbeuten, bezogen auf die Brennholzeinheit, ohne nähere Angaben nicht vergleichen lassen.

Man ist deshalb auch schon dazu übergegangen, Leistungen und Erträge von Holzdestillationsanlagen auf „Trockentonnen“ zu beziehen, also auf 1000 kg Holzmasse von 100 ‰, und diesem Vorgehen ist nur beizustimmen.

Man würde dann nicht mehr so häufigen Differenzen in der Angabe von Ausbeuten begegnen, z. B. 27—38 kg essigsaurer Kalk aus 1 rm Buche. Im ersteren Falle wird der Raummeter lufttrockene Buche infolge eines lockeren Gefüges des Holzes nur 0,270, im letzteren Falle dagegen durch ein dichtes Gefüge 0,360 „Trockentonnen“ enthalten haben.

Einkauf, Abfuhr und Stapelung des Holzes. — Beim Holzeinkauf spielt also die Kenntnis des Gehaltes der Brennholzeinheit an „Holztrockentonnen“ eine ausschlaggebende Rolle. Dasjenige Holz ist für die Verkohlung das beste, welches bei niedrigstem Preise loco Fabrik pro gekaufte Volumeinheit die größte Anzahl „Trockentonnen“ enthält.

Der Ankauf von Holz geschieht entweder im stehenden Baum oder in Form des schon geschlagenen Holzes.

Während das Verfahren, die Holzernte auf dem Stock zu verkaufen, in den meisten größeren, staatlichen Forsthaushaltungen für unzulässig erachtet wird, weil dasselbe nicht nur die Kontrolle der geschätzten Holzmasse erschwert, sondern auch Unterschleife eher ermöglicht, kommt in Privatforsten dieser Modus häufig vor, und für Stock- oder Wurzelholz ist dieses Verfahren fast immer gebräuchlich. Selbstredend kann einen derartigen, auf reiner Schätzung beruhenden Kauf nur ein ganz erfahrener Holzkenner eingehen, der nicht nur mit der Holzmaßkunde genau Bescheid weiß, sondern auch versteht, die Ernte bestens zu sortieren. In diesem Falle, und wenn dem Käufer billige Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, wie dies bei ländlicher Bevölkerung während des meist verdienstlosen Winterhalbjahres häufig der Fall sein wird, kann dieser Weg der Rohmaterialbeschaffung von großem Nutzen sein.

In waldreichen Gegenden, wie z. B. Nordamerika, Kanada, wo die Forstwirtschaft noch nicht besonders entwickelt ist, werden auch ganze Wälder lediglich zum Zwecke der Verkohlung niedergelegt, und von einer Nutzholzsartierung oder einem Nachpflanzen ist nicht die Rede. Hunderte von Holzfällern (meist Finnländer oder Schweden) sind in den Wäldern Michigans und Canadas mit dieser Zerstörungsarbeit beschäftigt. In Blockhütten hausend, werden diese abgebrochen und an anderer Stelle wieder aufgebaut, sobald es an der ersten nichts mehr abzuholzen gibt.

In Schweden legt man auch — aber in zielbewußtem Umtrieb — ganze Waldstrecken nieder, dabei werden aber alle Nutzhölzer, alle Hölzer für Papierfabrikation sorgfältig sortiert, und meistens sind es die dann verbleibenden Waldabfälle (Brennholz, Wurzelstöcke) oder die beim Bearbeiten des Nutzholzes entstehenden Abfallatten, Schwarten usw., welche zur Verkohlung gelangen.

Im allgemeinen sind die Holzdestillationsanlagen jedoch nicht Holzeigner und Händler, sondern sie überlassen das Schlagen und Sortieren des Holzes den privaten und staatlichen Forstverwaltungen und kaufen von diesen das Holz auf dem Wege der öffentlichen Auktion oder schließen mit ihnen auch wohl Kontrakte auf Lieferung ganz bestimmter Sortimente der jeweiligen Holzernte für längere oder kürzere Zeit ab.

Das Anbringen des Holzes an die Stapelplätze resp. zu den an fahrbaren Waldwegen liegenden Abfuhrstellen wird in der verschiedensten Weise ausgeführt. Bald wird das Holz durch Menschen oder Lasttiere geschleift, bald kommen sowohl im Sommer wie im Winter schlittenartige Einrichtungen zur Verwendung, oder man wendet, wie im Hochgebirge, die sog. Riesen an, oder es wird auch geflößt oder getriftet, und endlich kann man für die Holzbringung auch mit Vorteil die Waldeisenbahnen, Drahtseilbahnen usw. benutzen.

Die aufzustapelnden Holzmassen müssen gut und dicht zwischen fest eingeschlagenen Seitenstützen mit richtiger Scheitlänge gelegt werden, und meistens gibt man in Rücksichtnahme auf den Schwund in der Höhenbemessung ca. 10—13 cm zu — das sog. Darrscheid.

Dieses „Darrscheid“ und das auf dem Fabrikhof für größere Kloben (sog. dreiklüftiges Holz) erforderliche Nachspalten, wodurch das Volumen vermehrt wird, bedingt oft einen bedeutenden Unterschied zwischen „Waldraummeter“ und „Retortenraummeter“ derart, daß letzteres bis 20 % kleiner sein kann als ersteres. Auf „Waldraummeter“ oder „Retortenraummeter“ basierte Angaben können deshalb erheblich differieren.

Dünnes Ast- und Reisholz wird gewöhnlich in Wellen gebunden oder auch in Raummetern zusammengelegt, stärkere Knüppel dagegen pflegt man als sog. Reiserknüppel fast immer ins Raummaß zu setzen.

Eine Welle hat eine Länge von 1 m und einen Umfang von 1 m, und werden die Wellen nach Wellenhunderten verkauft.

Das durch Handarbeit oder Sprengmittel zerkleinerte Stockholz wird ebenfalls in Raummetern gesetzt, wobei besondere Sorgfalt auf gutes Schichten zu verwenden ist, und zwar wendet man als Maße nicht 1000 mm lang, 1000 mm hoch und 1000 mm breit, sondern 2000 mm lang, 1000 mm hoch und 500 mm breit an, weil dadurch Undichtigkeiten und Lücken im Aufbau am besten zu vermeiden sind.

Auch bei diesem Holz muß auf gute Sortierung gehalten werden, so daß anbrüchiges und gesundes Holz nicht zusammengelegt werden darf.

Nach erfolgter Aufstapelung und event. Abnahme seitens der Forstverwaltungen wird das Holz von den Abfuhrstellen nach dem Fabrikhofe transportiert und hier in großen Stapeln bis zur Verwendung gelagert. Diese Abfuhr geschieht in den meisten Fällen durch Holzfuhrwerke, doch kommen bei größeren Anlagen, zumal wenn bestimmte Waldkomplexe zu verarbeiten sind, auch mit Vorteil Waldeisenbahnen, Drahtseilbahnen,

Eisenbahnen oder auch Wasserwege in Betracht, welche letztere die Transportkosten wesentlich verbilligen.

Auf dem Fabrikhofe wird das Holz, um es lufttrocken verarbeiten zu können, in großen Haufen aufgestapelt.

Dabei nimmt man nochmals eine Sichtung vor, indem starke, dreiklüftige Scheite event. nachgespalten und verputzt werden und vor allen Dingen anbrüchiges Holz ausgeschieden wird, da dasselbe sowohl an Destillaten, wie auch an Kohle geringere Ausbeuten liefert, und man auch zu fürchten hat, daß während der Lagerzeit von 1—2 Jahren der Holzvorrat durch Übertragung der Fäule eine besondere Neigung zum Anbrüchigwerden erhält.

An und für sich hält sich das im Winter gefällte Holz ohne weitere Vorbereitung in Scheiten mehrere Jahre, wenn dasselbe auf einem nicht naßgrundigen Holzhof in geschichteten Haufen gelagert wird, welche trocknenden Winden den Durchtritt gestatten. Näheres über diese Stapelung siehe S. 78.

Wenn zwar unter normalen Umständen ein Holzlager vor dem Verderben so gut wie gesichert ist, so können doch unter gewissen Umständen die aufgehäuften Vorräte durch Käfer und Fäulnis gefährdet werden.

Die durch Fäulnis bedingten Holzkrankheiten, wie Ringschale, Rotfäule, Weißfäule, Grünfäule, Wundfäule, Hausschwamm, deren genaue Kenntnis wir den ausgezeichneten Arbeiten Professor Dr. Hartigs (Lehrbuch der Baumkrankheiten, 1889, Verlag von Julius Springer in Berlin) verdanken, geben sich im Entstehen meistens durch eine Blaufärbung zu erkennen.

Nach Hartig wird dabei die Pflanzenzelle unter Bildung von Wasser, Alkohol, ätherischen Ölen usw. total verändert; es tritt teils Resorption der inkrustierenden Substanz — daher die Minderausbeuten an Methylalkohol — teils aber auch Extraktion der Zellulose ein, wobei dann eine gummiähnliche Masse verbleibt, oder es tritt auch totale Zerstörung des Zellengewebes unter Bildung von Hohlräumen ein.

Aus einem solchen Holz kann naturgemäß, da die Masse reduziert und verändert ist, nicht die Ausbeute erwartet werden, die normales gesundes Holz liefert, und ebenso wird eine leicht zerfallende und leicht entzündliche Holzkohle von niederem spez. Gewicht erhalten, welche ebenfalls einen Schaden bedeutet.

Es ist also eine unerläßliche Bedingung, nur trockenes, gesundes Holz mit möglichst hohem Trockengewicht im Raummaß der Verkohlung zu unterwerfen, falls man keine Enttäuschungen erleben will.

Außer den gewöhnlichen Erzeugnissen des Waldes, welche der Holzverkohlung dienen, wie Scheitholz, Knüppelholz, Rollholz werden in einigen Gegenden auch die harzreichen Wurzelstöcke mancher Koniferen,

speziell alte Kiefernwurzelstöcke, sog. Stubben zur Verkohlung und Verarbeitung auf meistens nur Nadelholzteer und Kienöl herangezogen. Kenner ziehen diejenigen Wurzelstöcke vor, welche nach dem Schlagen des Baumes noch einige Jahre in der Erde verblieben sind und am Wurzelschopf eine eben beginnende Fäulnis zeigen. Diese Wurzelstöcke sind allerdings sehr billig, man zahlt selten mehr als 20—25 Pf. pro Raummeter (in Deutschland) und in anderen Ländern: wie Rußland, Schweden, Nordamerika, Canada wird man dieselben gern kostenlos abgeben, gewinnt man dadurch doch urbar gemachtes Land. Man kann also im allgemeinen die noch in der Erde stehenden Wurzelstöcke als

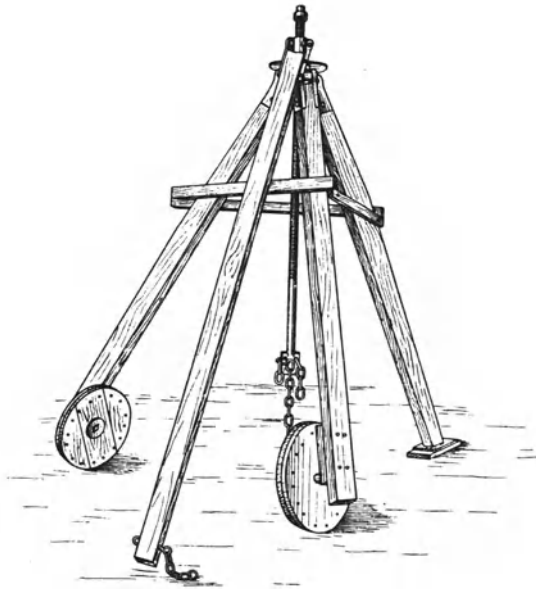


Fig. 1. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika gebräuchliche Maschine zum Roden von Wurzeln für Göpelantrieb.

kostenlos betrachten. Loco Fabrik sieht aber die Sache doch anders aus. Nicht nur das Ausziehen dieser Wurzelstöcke ist eine sehr kostspielige und mühsame Arbeit, sondern auch das der Verkohlung vorausgehende Zerkleinern des Wurzelstockes und das Ausspalten des Kernholzes, weil nur dieses für die Zwecke der Gewinnung von Teer und Kienöl besonders geeignet ist. Das Ausziehen der Wurzelstöcke durch Handarbeit, das sog. Roden, ist die gewöhnlichste Form. Es werden aber jetzt, speziell in Amerika, besondere Rodemaschinen mehr und mehr in Gebrauch genommen. Fig. 1 gibt eine solche Rodemaschine wieder. Wenn man auch mit Hilfe dieser mechanischen Vorrichtungen billiger roden kann, wenn man auch zum Vorbereiten besonders großer

Stöcke Sprengmittel anwendet, so sind doch die Kosten der Rodung, Zerkleinerung und Ausspaltung von Wurzelstöcken nicht billig, und für deutsche Verhältnisse wird man immer rechnen müssen, daß der Raummeter loko Fabrik — je nach Entfernung und Transportkosten — auf 2,50—3,00 M. zu stehen kommt. Die Wurzelstöcke werden im Walde meist nur soweit zerkleinert, um dieselben ins Raummaß setzen zu können. Das Raummaß für Wurzelstöcke hat gewöhnlich 2 m Länge, 1 m Höhe und 0,5 m Breite. Die weitere Zerkleinerung findet dann im Fabrikhof selbst statt, und werden hierzu nicht selten Kreissägen und mechanische, mittels Exzenter angetriebene Spaltkeile aus Stahl benutzt.

Nachdem wir nun diejenigen Erzeugnisse des Waldes kennen lernten, welche als Rohmaterial für Holzverkohlung dienen, wollen wir uns nun auch das Rohmaterial ansehen, welches die Verarbeitung des Nutzholzes liefert.

Das im Walde aussortierte Holz kommt zumeist in die Sägemühlen, um hier auf die verschiedenartigsten Erzeugnisse des Schnittholzes verarbeitet zu werden. Da werden die Stämme zu Vierkanthölzern verschiedenster Größe (Stollen-, Säulenholz, Latten) oder zu Bohlen, Planken, Pfosten, Brettern, Dielen, Fournieren usw. systematisch verarbeitet und dabei herausgeschnitten, was nur irgend möglich als eine handelsübliche Klasse von Schnittholz verwertbar ist. Der dann noch verbleibende Rest — ca. 10 % — verteilt sich zur Hälfte ungefähr auf die Abfallschwarten, Abfalllatten und zur anderen Hälfte auf das bekannte Sägemehl. Alle diese Abfälle haben nur Wert als Brennmaterial, und da die Kosten des Transportes selten lohnen, so bilden beide Sorten Holzschneideabfälle — geformte Holzstücke und amorphe Holzteile (Sägemehl) — infolge der an einem Ort erzeugten Mengen häufig einen direkten Ballast. Man feuert damit die Dampfkessel der betreffenden Anlagen und der Rest muß häufig durch Verbrennen vernichtet werden. Beide als Nebenprodukte der Holzverarbeitung entstehenden Rohmaterialien sind geeignet, dem Zwecke der Holzverkohlung zu dienen. Doch ist ihr Wert nicht gleichartig. Während sich die geformten Schnittabfälle (Schwarten, Latten) wesentlich nur durch ihren relativ hohen Prozentsatz Rindensubstanz von dem Scheitholz gleicher Holzart in bezug auf ihre Qualität als Rohmaterial für die Holzverkohlung unterscheiden, liefert das Sägemehl gewöhnlich niederere Ausbeuten als das Mutterholz und gibt außerdem eine pulverförmige Kohle, die in großen Mengen kaum abzusetzen ist. Während ferner das Mutterholz von Coniferen mehr oder weniger Kienöl (Holzterpentinöl) gewinnen läßt, ist dies beim Sägemehl nicht der Fall, weil dieses Produkt während des Sägens oder der darauf folgenden Lagerung verdunstet. Die geformten Abfälle von Sägemühlen stellen ein billiges, sehr brauchbares, bisher viel zu wenig beachtetes Rohmaterial für die Holzverkohlung dar. Für das Sägemehl kann man dies

nicht so allgemein sagen. Hier entscheiden in erster Linie lokale Bedingungen.

In die Kategorie des Sägemehls gehören auch die bei der Extraktion von Holzarten behufs Gewinnung von Gerb- oder Farbextrakten verbleibenden Extraktionsrückstände, z. B. die ausgelaugten Quebrachospäne.

Eine dritte Kategorie von Rohmaterial liefert uns die Natur in Gestalt von Fruchtschalen, Fruchthüllen oder auch Fruchtkernen, welche der Hauptsache nach aus Zellulose bzw. Lignin bestehen.

So die Hülsen von Kaffeebohnen und vor allen Dingen die bei der Olivenölgewinnung übrig bleibenden Fruchtreste.

Diese Abfälle, Grignons genannt, lassen pro Tonne nach praktischen Erfahrungen des Verfassers folgende Ausbeuten gewinnen:

354	kg	Holzkohle mit 9 0/0 Asche,
12,6	„	Holzgeist von 100 0/0,
43	„	essigsaurer Kalk von 80 0/0,
40	„	Teer.

Die Brauchbarkeit der Grignons als Rohmaterial zur Erzeugung obiger Produkte ist damit bewiesen, und ein weiterer, einwandfreier Beweis ist dadurch gegeben, daß in Spanien diese Art der Ausnutzung von Grignons bereits industriell geschieht.

Auch die oben genannten Fruchtabfälle (Kaffeehülsen, Palmkerne) lassen sich auf Grund der erhaltenen Ausbeuten für die Zwecke der Gewinnung von Holzdestillaten entschieden verwenden.

Noch manches andere Rohmaterial zur Gewinnung von Holzdestillaten wird sich bei systematischem Nachforschen finden lassen, und der Verfasser möchte hier die Anregung geben, dieser dritten Rohmaterialkategorie mehr Aufmerksamkeit zu schenken als bisher.

Die sonstigen zur Ausführung der Holzdestillation bzw. Aufarbeitung der Destillate erforderlichen Rohmaterialien, wie gebrannter Kalk, Schwefelsäure und andere Chemikalien, sind ihren Eigenschaften nach genügend bekannt und — soweit dies erforderlich — im analytischen Teile dieses Buches behandelt.

Da die richtige Auswahl des Brennmaterials, sowie die richtige Anwendung und Ausnutzung desselben allgemeine Vorbedingungen für jedes industrielle Unternehmen sind, so kann an dieser Stelle, zumal hierüber gute Technologien vorhanden sind, hierauf nur soweit eingegangen werden, als Holz und Holzgase als Brennmaterial in Frage kommen.

Drittes Kapitel.

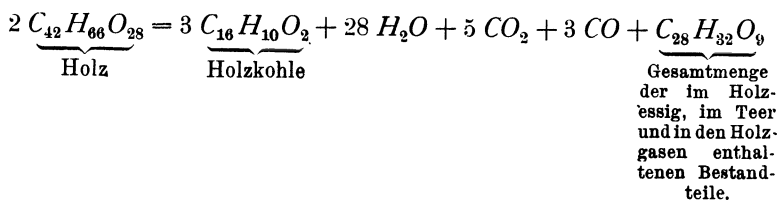
Die chemischen Veränderungen des Holzes, welche bei der trockenen Destillation desselben eintreten.

Nachdem wir uns im vorhergehenden Abschnitt mit der Holzverkohlungsindustrie im allgemeinen und dem Rohmaterial, sowie dessen Eigenschaften bekannt gemacht haben, wenden wir uns nunmehr den Veränderungen zu, welche das Holz beim Erhitzen unter Luftabschluß — der trockenen Destillation — erleidet. Wir wissen, daß das Laubholz hauptsächlich aus Zellulose, Lignin und Wasser besteht, so daß es von den chemischen Elementen fast nur Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthält.

Wird Holz in einem geschlossenen, mit Gasabzugsrohr versehenen Zylinder erhitzt, so entweicht zunächst das im Holz enthaltene Wasser. Bei zunehmender Wärmezuführung beobachtet man eine Bräunung des Holzes, und kann in den nunmehr übergelassenen wässrigen Destillaten bereits das Auftreten von Essigsäure konstatiert werden. Aber nicht nur die Farbveränderung des Holzes und die Bildung der Essigsäure, welche vorher nicht im Holze enthalten war, sondern auch das Auftreten gasförmiger Körper zeigt an, daß das Zellulose- und Ligninmolekül bei diesem Erhitzen einer intensiven Aufspaltung unterworfen wird.

Wasserstoff und Sauerstoff des Zellulose-Moleküls spalten sich ab, vereinigen sich teils miteinander, teils mit einem Teil des Kohlenstoffes zu Kohlenstoffverbindungen, welche ihrerseits wiederum weitere Verbindungen eingehen oder durch Kondensation, durch sekundäre Zersetzungen usw. neue Körperkategorien bilden. Es entstehen so eine Unzahl gasförmiger, flüssiger und fester Produkte nach Vorgängen, die noch recht dunkel sind.

Nach den Untersuchungen von P. Klason, Heidenstam und Norlin (Ark. Kemi Min. u. Geol. 1908, Bd. 3, 9) soll der bei einer Maximaltemperatur von 400° C. beendigte Holzverkohlungsprozeß gemäß der folgenden Formel verlaufen:



Diese Reaktion verläuft exothermisch und beträgt die Reaktionswärme ca. 6% von der Verbrennungswärme des Holzes.

Dabei gibt die Zellulose nur Essigsäure und keinen Methylalkohol, während das Lignin, d. h. die inkrustierende Substanz, der Erzeuger des Methylalkohols und gleichfalls der Essigsäure ist. Der relative Gehalt des Holzes an Zellulose und Lignin ist deshalb von großem Einfluß auf die Ausbeute.

Einen weiteren Einblick in den so komplizierten Holzverkohlungsprozeß hat uns die Publikation von Eduard Juon, Stahl und Eisen, 1907, S. 733 und 771 verschafft. Derselbe untersuchte die bei der Verkohlung des Holzes in Verkohlungsapparaten nach Fig. 7 dieses Buches (S. 117) entweichenden Gase und gliederte danach den Holzdestillationsprozeß in 6 Phasen. Das Resultat ist in folgender Tabelle vereinigt und auf Nadelholz bezogen.

Periode der Verkohlung	1 Bei Beginn der Operation (Wasserabgabe)	2 Erste Periode der Gasentwicklung (sauerstoffhaltige Gase)	3 Beginn der Kohlenwasserstoffentwicklung	4 <i>Cn Hm</i> -Gase	5 Dissoziationsperiode	6 Periode des Wasserstoffes	
Temperatur im Verkohlungsapparat in ° C.	150—200	200—280	280—380	380—500	500—700	700—900	
Kohlenstoffgehalt der Holzkohle in % C.	60	68	78	84	89	91	
Gehalt der unkondensierbaren Gase in Vol.-%	CO ₂	68	66,5	35,5	31,5	12,2	0,4
	CO	30,5	30	20,5	12,3	24,5	9,6
	Wasserstoff	0,0	0,2	5,5	7,5	42,7	80,7
	Kohlenwasserstoffe	2	3,3	36,5	48,7	20,4	8,7
Brennwert pro 1 m ³ Gas in Kalorien	1100	1210	3920	4780	3630	3160	
Kondensierbare Bestandteile des Gases	Wasserdampf	Wasserdampf und Essigsäure	Essigsäure, Holzgeist, leichter Teer	Große Mengen dickflüssig. Teer	Große Mengen Teer mit Paraffin	Wenig Kondensate	
Gasmengen	Sehr klein	Nicht groß	Bedeutend		Spärlich	Sehr klein	

Diese Zusammenstellung zeigt, daß bis zu einer Temperatur von 280° C. fast nur Wasserdämpfe aus dem Holz entweichen, unter gleichzeitiger Entwicklung von Gasen, die der Hauptsache nach aus Kohlenstoff

und Sauerstoff zusammengesetzt sind. Sobald aber im Verkohlungsapparat die Temperatur von 280°C . überschritten wird, verändert sich die Natur der Gase vollkommen. Die sauerstoffhaltigen Gase treten zurück und werden durch Kohlenwasserstoffe (Methan) und Wasserstoff ersetzt. Dabei erleidet auch die Menge der wässrigen Destillate eine Reduktion, die Gase werden trockener, die Menge des Teeres vermehrt sich, und der Teer ist in dieser Periode viel dickflüssiger. Während bis zur Erreichung der Temperatur von ca. 280°C . der Verkohlungsapparat der Wärmezufuhr bedarf, verläuft der Verkohlungsprozeß von dieser Temperatur ab fast ohne eine solche, ja es tritt eine exothermische Reaktion auf, wie dies auch von P. Klason (siehe obige Literaturstelle) und von Wislicenus und Büttner (J. f. prakt. Chemie 79, 1909) einwandfrei ermittelt ist. Die Entwicklung der Kohlenwasserstoffe nimmt bis zu einer Temperatur von 500°C . zu. Wird der Verkohlungsprozeß bei noch höheren Temperaturen zu Ende geführt — wie z. B. bei den Meilern — so tritt wiederum eine Änderung der Gaszusammensetzung auf, indem der Wasserstoff allmählich und auf Kosten der Kohlenwasserstoffe die Oberhand gewinnt.

Bei der Verkohlung des Holzes in Öfen oder in Retorten, die in diesem Buche nur besprochen werden sollen, wird der Verkohlungsprozeß in der Regel bei einer Temperatur von $380\text{--}400^{\circ}\text{C}$. beendet. Die Wasserstoffperiode tritt also nicht in die Erscheinung, wohl aber die der Kohlenwasserstoffe.

Unterbricht man die Verkohlung des Holzes bei $380\text{--}400^{\circ}\text{C}$. und die Wärmezufuhr zum Verkohlungsapparat und verschließt den Verkohlungsapparat, so daß weder ein Austritt noch ein Eintritt von Gasen (Dämpfe sind in dieser Periode nicht mehr vorhanden) stattfinden kann, so beobachtet man eine weitere Bildung von Kohlenwasserstoffen, während sauerstoffhaltige Gase und Wasserstoff allmählich ganz verschwinden. Ein Zustand dieser Art tritt bei allen Öfen ein, in dem die Holzkohle bis zum vollständigen Erkalten verbleibt. Sobald der Ofen behufs Einleitung der Kühlperiode geschlossen ist, beobachtet man eine Drucksteigerung im Ofeninneren, und die die Holzkohle umgebende Gasatmosphäre besteht zu fast $80\text{--}90\%$ aus Kohlenwasserstoffen.

Allmählich aber verschwindet dieser Überdruck, da die Kohlenwasserstoffe nach den Beobachtungen von Juon von der Holzkohle energisch absorbiert werden und zwar unter Bildung festen Kohlenstoffs. Dadurch wird der Kohlenstoffgehalt der Holzkohle nach den Untersuchungen von Juon um mindestens $5\text{--}6\%$ erhöht. Jedenfalls erwies sich Holzkohle, hergestellt in Öfen (siehe Fig. 7, S. 117) und bei deren Abkühlungsprozeß der Schornstein erst geschlossen wurde, als keine Gase mehr entwichen, immer wesentlich kohlenstoffärmer ($5\text{--}6\%$) als eine

Holzkohle, bei deren Abkühlung der Schornstein schon kurz nach Beginn der Kohlenwasserstoffperiode geschlossen wurde.

Durch drei Experimente hat Juon bewiesen, daß man den Kohlenstoffgehalt einer Holzkohle auch ohne Erhöhung der Verkohlungs-temperatur dadurch vermehren kann, daß man nach Erreichung einer Temperatur von ca. 380° C. den Verkohlungsapparat hermetisch verschließt und so die im Apparat vorhandenen Kohlenwasserstoffe und die sich noch bildenden von der Holzkohle zu festem Kohlenstoff kondensieren läßt.

Die Innehaltung bestimmter Temperaturen, also die Art der Beheizung der Verkohlungsapparate übt demnach einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Verkohlung des Holzes und die Ausbeuten aus, so daß man es mehr oder weniger in der Hand hat, die Ausbeuten nach der einen oder anderen Richtung hin zu beeinflussen. Hohe Temperatur der Wärmezufuhrstellen, und damit zusammenhängend schnelles Arbeiten, gibt stets viel Gase neben relativ weniger Essigsäure, Holzgeist und Kohle, während ein langsames Verkohlen und eine niedrigere Temperatur relativ wenig Gase, aber reichlichere Mengen Essigsäure, Holzgeist und Kohle zur Folge hat.

Ersteres Verfahren wurde früher angewandt, als das Holzgas, hergestellt nach dem Verfahren von Pettenkofer, noch seine Bedeutung hatte. Die trockene Destillation des Holzes zum Zwecke der Gewinnung von Essigsäure und Holzgeist erfordert aber ein langsames Verkohlen bei mäßig gehaltener Temperatur.

Folgende, von Violette ausgeführte Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf Menge und Güte der erhaltenen Holzdestillate zeigt sehr deutlich die wichtige Rolle, welche die Temperatur beim Verkohlen des Holzes spielt.

(Siehe die Tabellen S. 36 u. 37.)

Es zeigen diese Versuche ferner, daß eine Temperatur von beiläufig ca. 400° zum Verkohlen des Holzes ausreichen müßte, und tatsächlich beträgt auch die praktische Verkohlungs-temperatur nicht mehr wie 400° C.

Während Violette es bei seinen Versuchen in der Hand hatte, die Holzfüllung an jeder Stelle im Verkohlungsapparat gleichmäßig zu erhitzen, ist dieses in der Praxis nicht zu erzielen, weil in größeren Verkohlungsapparaten der Abstand der einzelnen Partien von der heizenden Metallwand oder überhaupt von der Wärmezufuhrstelle zu verschieden ist, um eine ganz gleichartige Erwärmung zu ermöglichen. Bei Verkohlungsapparaten mit kleinem Durchmesser des Verkohlungszyinders und mit Außenbeheizung genügt die strahlende Wärme der Heizwände allein, die Destillation des Holzes einzuleiten, und verläuft dieselbe unter diesen Bedingungen und in bezug auf die Destillatmenge pro Zeiteinheit sehr regelmäßig. Anders bei Verkohlungsapparaten mit großem Durchmesser, wie

z. B. bei den amerikanischen oder schwedischen Öfen. Da herrschen beträchtliche Temperaturdifferenzen in den einzelnen Horizontalzonen des vertikalen Ofens, der meist für untere Abführung der Destillationsprodukte gebaut ist. Während in den unteren Lagen die Holzfüllung noch im Entwässern begriffen ist, haben die oberen Zonen diese Periode längst hinter sich und befinden sich schon in der Holzkohleperiode. Eine solche Anhäufung größerer Mengen glühender Holzkohle bleibt natürlich nicht ohne Einfluß auf die benachbarten, vielleicht eben erst entwässerten Holzpartien. Diese treten durch die strahlende Wärme der benachbarten oder sie um-

Violettes Untersuchungen über die Veränderungen des Holzes
bei höheren Temperaturen.

Nr.	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 150° C.	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde, in ° C.	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes entwickelten flüchtige Stoffe	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes ergaben an Rückstand im Destillationsgefäße
1	15,00	160	2,00	98,00
2	17,17	170	5,45	94,55
3	14,04	180	11,41	88,59
4	14,36	190	18,01	81,99
5	17,28	200	22,90	77,10
6	15,40	210	26,86	73,14
7	15,80	220	32,50	67,50
8	12,73	230	44,63	55,37
9	15,58	240	49,21	50,79
10	13,16	250	51,33	49,57
11	14,76	260	58,77	40,23
12	12,91	270	62,86	37,14
13	14,94	280	63,84	36,16
14	14,43	290	65,91	34,09
15	13,69	300	66,39	33,61
16	12,54	310	67,13	32,87
17	12,52	320	67,77	32,23
18	14,48	330	68,23	31,77
19	14,38	340	68,47	31,53
20	16,37	350	70,34	29,66
21	12,98	432	81,13	18,87
22	13,90	1023	81,25	18,75
23	13,90	1100	81,60	18,40
24	13,84	1250	82,06	17,94
25	14,60	1300	82,54	17,46
26	14,60	1500	82,60	17,31
27	14,60	Schmelzpunkt des Plätins	85,00	15,00

Brände

Rotkohlen

Schwarzkohlen

gehenden glühenden Holzkohlemassen, ferner durch die Wärmeabgabe der überhitzten Gase und Dämpfe schnell in das Destillationsstadium ein, welches oft spontan unter heftiger Gasentwicklung verläuft. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei kleineren Verkohlungsapparaten auf, und zwar sobald der Retorteninhalt eine bestimmte Temperatur — gegen 280° C. — erreicht. (Näheres über Temperaturverhältnisse innerhalb verschiedener Systeme von schwedischen Verkohlungsöfen siehe in dem Vortrage Hildin Bergström, Stockholm, K. L. Beckmanns Boktryckeri. 1904.) Bei dieser Temperatur ist das Holz absolut

Violettes Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen erzielten Kohlen.

Nr.	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde ° C.	100 Teile der Rückstände in den Destillationsgefäßen, Brände bis Schwarzkohlen, ergaben an			
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stick- stoff, Verlust	Asche
1	150	47,5105	6,1200	46,2900	0,0800
2	160	47,6055	6,0645	46,2710	0,0850
3	170	47,7750	6,1950	45,9535	0,0980
4	180	48,9360	5,8400	45,1230	0,1170
5	190	50,6145	5,1150	44,0625	0,2215
6	200	51,8170	3,9945	43,9760	0,2265
7	210	53,3735	4,9030	41,5380	0,2000
8	220	54,5700	4,1505	41,3936	0,2170
9	230	57,1465	5,5080	37,0470	0,3145
10	240	61,3070	5,5070	32,7055	0,5150
11	250	65,5875	3,8100	28,9670	0,6320
12	260	67,8905	5,0380	26,4935	0,5595
13	270	70,4535	4,6415	24,1920	0,8555
14	280	72,6395	4,7050	22,0975	0,5680
15	290	72,4940	4,9810	21,9290	0,6100
16	300	73,2360	4,2540	21,9620	0,5690
17	310	73,6330	3,8295	21,8125	0,7440
18	320	73,5735	4,8305	21,0860	0,5185
19	330	73,5515	4,6260	21,3330	0,4765
20	340	75,2020	4,4065	19,9620	0,4775
21	350	76,6440	4,1360	18,4415	0,6130
22	—	81,6435	1,9610	15,2455	1,1625
23	432	81,9745	2,2975	14,1485	1,5975
24	1020	83,2925	1,7020	13,7935	1,2245
25	1110	88,1385	1,4150	9,2595	1,1990
26	1350	90,8110	1,5835	6,4895	1,1515
27	1500	94,5660	0,7395	3,8406	0,6640
28	über 1500	96,5170	0,6215	0,9360	1,9455

trocken und der Übergang des Holzes in Kohle setzt rapid, oft spontan ein. Die bis dahin fast nur aus CO_2 und CO bestehenden Gase ändern ihre Zusammensetzung, indem Wasserstoff und besonders Kohlenwasserstoffe die Überhand gewinnen. Die Gasentwicklung wird ungemein heftig, der anfangs geringe Essigsäuregehalt steigt plötzlich auf das Doppelte und mehr, und selbst bei Hinwegnahme oder Reduktion des Feuers ist die Litermenge des Destillates pro Minute gegenüber der übrigen Destillationszeit eine vielfach vergrößerte. Die Periode, welche ohne allen Zweifel einer exothermischen Reaktion ihre Entstehung verdankt, dauert bei kleinen Füllungen 1—2 Stunden, bei größeren 4—6 Stunden und noch länger, um dann wieder einer ruhigeren Destillation Platz zu machen. Je kleiner der Verkohlungsapparat, desto weniger fällt diese Erscheinung auf; je größer der Verkohlungsapparat, desto mehr tritt die stürmische Gasentwicklung und das rapide Laufen des Destillates hervor.

Die Destillation des Holzes in industriellen Verkohlungsapparaten zerfällt also in 4 verschiedene Stadien:

1. das Verdampfen des im Holz enthaltenen Wassers unter äußerer Wärmezufuhr bei ca. $170^{\circ}C$., fast ohne Gasbildung verlaufend;
2. das Erhitzen der Holzmasse auf die zur Einleitung der exothermisch verlaufenden Verkohlungsreaktion („Selbstkohlung“) erforderliche Temperatur von ca. 270 — $280^{\circ}C$., unter Entwicklung von fast nur sauerstoffhaltigen Gasen (CO_2 und CO), aber Bildung von Essigsäure neben relativ wenig Holzgeist und Teer;
3. die exothermisch verlaufende Periode ohne Wärmezufuhr, verbunden mit der Konzentration des Kohlenstoffs in der Kohle, mit der Entwicklung großer Mengen Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Holzgeist, Teer, und allmählicher Steigerung der Temperatur auf ca. 380 — $400^{\circ}C$.;
4. der eventuellen Abkühlung der Holzkohle innerhalb einer Kohlenwasserstoffatmosphäre im Verkohlungsapparat selbst und Absorption der Kohlenwasserstoffe von der Holzkohle zu festen Kohlenstoff.

Während die erste und zweite Periode einer Wärmezufuhr von außen bedürfen, bedarf die dritte Periode keiner oder kaum einer äußeren Wärmezufuhr und liefert im Gegenteil die wertvollsten, unkondensierbaren und brennbaren Gase. Diese entstehen also zu einer Zeit, in welcher sie am wenigsten zu gebrauchen sind; deshalb müssen Einrichtungen vorhanden sein, um die brennbaren Gase, welche aus den in der exothermischen Periode stehenden Verkohlungsapparaten entweichen, zur Heizung anderer Verkohlungsapparate, welche in den anderen Perioden stehen, nutzbar zu machen. Je größer nun der Zeitaufwand für die erste Periode ist, je langsamer also die Wärmezufuhr beim Beginn des Verkohlungsprozesses erfolgt, um so größere Massen getrockneten Holzes sammeln sich im Verkohlungsapparat an, und um so stürmischer verläuft die dritte Periode.

Da nun das Eintreten in die Verkohlungsperiode nach dem Erhitzen des Holzes auf 270—280° C. äußerst schnell geschieht, so muß durch die Art und Weise der Feuerleitung das Ansammeln größerer, vollständig getrockneter Holzmassen möglichst vermieden werden. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß Trocknung und Verkohlung des Holzes nach Möglichkeit nebeneinander verlaufen, wie dies bei allen Verkohlungsapparaten mit relativ kleinem Durchmesser, mit oberem Gasabzug und Beheizung durch die Umhüllungswände der Fall ist. Die großen, amerikanischen und schwedischen Öfen mit unterem Gasabzug entsprechen obigen Bedingungen nicht, und wird bei diesen das plötzlich erfolgende Eintreten großer, getrockneter Holzmassen in die Verkohlungsreaktion — Selbstkohlung — und die damit verbundene, hastige Entwicklung von Destillationsprodukten durch die zentrale Kondensationsanlage und eine zentrale Gasverteilungsleitung kompensiert — oder man muß die Größe der Kondensationseinrichtung für die unverhältnismäßig große Leistung dieser kurzen Periode bemessen und Einrichtungen zum Beseitigen der unkondensierbaren Gase schaffen. Nach der stürmischen Periode verläuft die Destillation wieder ruhig, und bedarf es nur noch einer allmählichen Erhitzung auf ca. 375—400° C. zur Beendigung der Destillation und um der Holzkohle den nötigen Kohlenstoffgehalt zu erteilen.

Während der Essigsäuregehalt des Destillates anfangs — durch das überdestillierende Wasser des Holzes — schwach ist, steigt der Gehalt beim Einsetzen der Periode der Selbstkohlung sprunghaft auf das Doppelte und mehr, um am Ende der Operation wieder auf die Konzentration des Anfanges abzufallen.

Der relative Wassergehalt des Holzes ist der Regulator für den mehr oder weniger ruhigen Gang eines Verkohlungsapparates, die Endtemperatur der Verkohlung der Regulator für den Kohlenstoffgehalt der Holzkohle.

Die sich bei der Verkohlung von harzhaltigem Nadelholz abspielenden Vorgänge sind an anderer Stelle (S. 59) besprochen.

Viertes Kapitel.

Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes.

Das lufttrockene Holz setzt sich aus

ca. 40,0	%	Kohlenstoff,
„ 4,8	„	Wasserstoff,
„ 34,2	„	Sauerstoff,
„ 1,0	„	Asche,
„ 20,0	„	Wasser

zusammen.

Sehen wir nun einmal zu, welche Produkte und wieviel derselben bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnen werden.

In bezug auf die Art und Menge der aus einer bestimmten Holzart erhaltbaren Produkte gibt es in der Literatur eine ganze Anzahl Zusammenstellungen, die aber meistens auf dem Wege von Laboratoriumsversuchen ermittelt sind, und die ebensoviel verschiedene Resultate ergeben haben, als Versuche angestellt wurden. Dieses ist auch leicht zu begreifen, denn es gibt in der Natur kaum ein ungleichartigeres Rohmaterial wie Holz. Man findet nicht einmal eine Gleichheit zwischen der Holzmasse, entnommen aus verschiedenen Höhenlagen eines und desselben Baumes. Man findet noch weniger eine Übereinstimmung zwischen gleichen und gleichalterigen Holzarten verschiedenen Standortes, ja man braucht nicht einmal eine Gleichheit innerhalb eines einzelnen Holzstückes zu erwarten.

Es gibt eben kein zweites Rohmaterial, welches bei völliger äußerer Gleichheit, ja bei völlig gleicher Elementaranalyse eine so große Verschiedenartigkeit in seinem chemischen Verhalten zeigen kann, wie das Holz. — In bezug auf die Menge des aus einer Holzart zu erhaltenden Destillates spielt die Holzart, der Wassergehalt, das relative Verhältnis zwischen Zellulose und Lignin — dem alleinigen Bildner des Methylalkohols —, das Verhältnis zwischen Holzmasse und luftführenden Poren (d. h. das spez. Gewicht der kompakten Holzmasse), der relative Gesundheitszustand des Holzes, die Verkohlungstemperatur und endlich die Konstruktion oder das System der zur Anwendung kommenden Verkohlungsapparate eine ausschlaggebende Rolle — die Persönlichkeit des Heizers nicht zu vergessen!

Kann man also unter Berücksichtigung aller dieser ständig wechselnden Faktoren überhaupt von der und jener Ausbeute einer Holzart sprechen oder diese garantieren wollen?

Dies ist unmöglich! Alle über Ausbeuten aus bestimmten Holzarten bekanntgegebenen Ausbeutezahlen tragen nur lokalen, relativen Charakter. Sie sind niemals positive Zahlen und deshalb nicht geeignet, daraus für einen zweiten Fall Analogiezahlen zu konstruieren, es sei denn, daß dieser zweite Fall alle Bedingungen des ersten erfüllt, aber dieses ist wiederum mehr als unwahrscheinlich.

Also Vorsicht in Anwendung von bekanntgegebenen Ausbeuten aus Holz, noch mehr Vorsicht aber in bezug auf „garantierte Ausbeuten“, die niemand ohne jahrelanges Arbeiten mit ein und derselben Holzart geben kann, und dann wiederum auch nur für die Stelle, die diese Ausbeute gezeitigt hat.

Treten wir nun kurz den bei der Destillation des Holzes wahrnehmbaren, äußeren Erscheinungen etwas näher, und zwar an einem der einfachsten Typen von Verkohlungsapparaten.

Ein allseitig geschlossener, eiserner Zylinder, der, in einem Ofen liegend, außen von Feuergasen umspült wird. siehe Fig. 2, steht mit

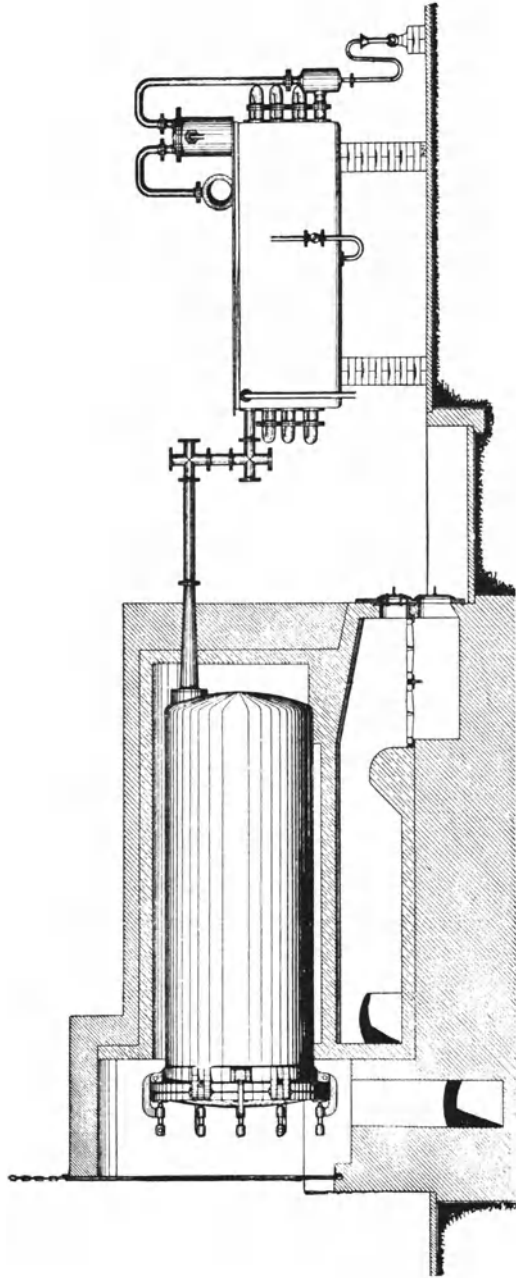


Fig. 2. Liegende, schmiedeeiserne Holzverkohlungs-Retorte von 1,5 rm Inhalt und 12-bis 16 Stunden Abtriebszeit.

einem Kühler in Verbindung, und nehmen wir an, daß soeben die glühenden Holzkohlen einer vorangegangenen Operation aus dem Zylinder entfernt worden sind, die Retortenwände sich also in einer mäßigen, nur bei Dunkelheit sichtbaren Rotglut befinden.

Die Retorte wird mit Scheitholz gefüllt und dann sofort die Tür verschlossen. Bereits nach 5—10 Minuten erwärmt sich der Retortenhals — ein Zeichen, daß der Schwelprozeß seinen Anfang nimmt. Nach kurzer Zeit schon sehen wir aus dem Kühler das erste Destillat ausfließen, und gleichzeitig treten, wenn auch wenige und kaum brennbare, gasförmige, unkondensierbare Produkte — meistens aus Luft bestehend, welche aus Holz und Retorte durch die Wärme ausgetrieben wird — auf. Dieses gemeinschaftliche Auftreten von flüssigen, bereits etwas Säure enthaltenden Destillaten neben unkondensierbaren, anfangs aus CO_2 und CO bestehenden Gasen fast unmittelbar nach Einführung des Holzes in die heiße Retorte zeigt, daß beim Holzschwelprozeß unter obigen Bedingungen nicht erst sämtliches Wasser entweicht und dann die Verkohlung eintritt, sondern es beginnt sofort eine eingreifende Zersetzung gewisser, der Wärmezufuhr besonders ausgesetzter Holzpartien, also derjenigen Holzmassen, welche den dunkelrotglühenden Retortenwänden am nächsten liegen. Anfangs resultiert allerdings nur ein schwach säurehaltiges Destillat, kaum von Teerspuren begleitet. Mit zunehmender Betriebsdauer mehren sich die unkondensierbaren Gase, der Säuregehalt des braunen, wässerigen Destillates (Holzessig) nimmt ständig zu, die Färbung wird dunkler und auch der Teergehalt des Destillates steigert sich, die sauerstoffhaltigen Gase machen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff Platz. Schließlich, nach ca. 10—12 Stunden (bei einer Einlage von ca. 2—4 cm), hört das Destillat allmählich auf zu laufen, die Gasentwicklung wird schwächer, der Retortenhals erkaltet — ein Zeichen, daß der Prozeß beendet ist.

Wir entfernen das Feuer und öffnen alsdann die Verschlusstür, wodurch meist eine Entzündung der Holzkohle eintritt. Die Holzkohle wird so schnell wie möglich in vorgeschobene, eiserne Kästen entleert, um in denselben — luftdicht abgeschlossen — abzukühlen. Die Retorte ist nun wiederum zu einer neuen Füllung bereit.

Bei dem Prozeß der trockenen Destillation erhält man also aus Laubholz:

1. Holzgas,
2. ein braunes, wässeriges Destillat, den sog. Holzessig, in welchem
3. Holzteer, teils gelöst, teils suspendiert, enthalten ist,
4. Holzkohle.
5. Bei der Verkohlung von Nadelholz gesellt sich diesen 4 Produkten noch ein fünftes zu, welches gewöhnlich auf dem Holzessig schwimmt und aus Terpenen, aus Produkten der trockenen Destillation von Harz und teerartigen Körpern, besteht.

Weiter oben wurde schon darauf hingewiesen, daß das Holz ein Rohmaterial von äußerst wechselnder Zusammensetzung und äußerst

wechselnden Eigenschaften darstellt. Darum ist es begreiflich, daß man die Ausbeuten an Holzdestillationsprodukten so ungemein verschieden angegeben findet, und besonders dann, wenn sich die Angaben auf das ganz unkontrollierbare Raummaß beziehen und wenn der Wassergehalt des Holzes nicht mit angegeben ist.

Verfasser steht ein umfangreiches Material über praktisch erzielte Ausbeuten aus Holzarten aus den verschiedensten Ländern und Erdteilen zur Verfügung.

An dieser Stelle sollen nur einzelne Ausbeuten — erhalten mit Retorten und bezogen auf wasserfrei gerechnetes Holz von 100 % und ausgedrückt in Gewichtsprozenten — als Anhaltspunkte mitgeteilt werden.

Holzart	Holzkohle		Essigsaurer Kalk von 80 %		Rohholzgeist von 100 %		Teer		Kienöl	
	Beobachtete		Beobachtete		Beobachtete		Beobachtete		Beobachtete	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Europäische Rotbuche	33	28	10,5	8	2,5	1,7	6	5	—	—
Amerikanischer Ahorn	35	—	8	—	2	—	7	—	—	—
Sehr harzreiche Kiefer aus dem Staate Georgia, Ver. St. von Nordamerika .	33	28	2,5	2,3	0,42	0,28	20	—	8	—
Europäische Tanne	36	33	3,6	3	0,8	0,6	12	6	5	0,4
Sägemehl (Nadelholz)	33	—	3	—	0,6	—	10	—	—	—
Olivkerne aus Spanien	35	—	4	—	1,2	—	4	—	—	—

Hölzer aus Südamerika, aus Australien, aus Chile, aus Afrika gaben Ausbeuten, welche sich zum Teil den europäischen Nadelhölzern, zum Teil der europäischen Buche näherten, ja es waren einzelne afrikanische Hölzer vorhanden, welche die „Maxima“ der europäischen Rotbuche noch übertrafen.

Immer hängen die Ausbeuten von dem Trockengrad, von dem relativen Verhältnis zwischen Zellulose und Lignin, dem relativen Harzgehalt des Holzes — und dann nicht minder von der Art des Verkohlungsapparates und der Art der Erhitzung, sowie der Abnahme der Destillate ab.

Fünftes Kapitel.

Die unkondensierbaren Gase, ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwertung.

Nach den Untersuchungen von F. Fischer, Dinglers polyt. Journal 238, 55, zeigen die bei der trockenen Destillation des Holzes in Retorten entstehenden Gase als Durchschnitt einer großen Anzahl von Analysen, welche sich mit den eigenen Erfahrungen des Verfassers annähernd decken, folgende Zusammensetzung unter normalen Betriebsverhältnissen:

59,0	Vol. %	CO_2 ,
33,0	„	CO ,
3,5	„	Methan,
3,0	„	Wasserstoff,
1,5	„	Holzessigdämpfe usw.

Diese Gase entwickeln sich nun ihrer Menge nach durchaus nicht in einer regelmäßigen Weise. Anfangs entweicht fast nur die im Holz und in der Retorte enthaltene Luft. Dann folgen Gase, welche fast nur aus CO_2 und CO bestehen und wenig Neigung zum Brennen zeigen. Erst nachdem das Holz seine atmosphärische Feuchtigkeit abgegeben hat, beginnt — meistens plötzlich — der Gasstrom sehr heftig zu werden, wobei der Essigsäuregehalt des Holzessigs — gleichfalls ziemlich unvermittelt — ansteigt, und die Gase infolge ihres Reichtums an Kohlenwasserstoffen leicht brennen. Im späteren Verlauf des Prozesses werden die Gasmengen wieder geringer, ohne daß aber die Brennbarkeit nachläßt.

Ogleich gewisse Luftmengen zu Anfang des Destillationsprozesses ein ganz normaler Bestandteil der Holzgase sind, so kann diese Beimengung von Luft ganz erheblich in solchen Anlagen steigen, welche mit Absaugung der Holzgase durch Ventilatoren arbeiten, und deren Verkohlungsapparate und Übersteigleitungen usw. nicht absolut dicht schließen. Verfasser hatte Gelegenheit, ein unter solch ungünstigen Bedingungen gebildetes Gas zu untersuchen, und ergab dasselbe als Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

CO_2	= 36
CO	= 20
O	= 6
N usw.	= 38

Ein bei der Verkohlung von grüner Eiche in den F. H. Meyerschen Großraumretorten (25 cm Füllung, Abtriebszeit ca. 20 Stunden), gleichfalls unter Absaugen gebildetes Gas zeigt in der heftigsten Periode der Gasentwicklung folgende Zusammensetzung:

CO_2	= 35,5 %
O	= 0,5 „
CO	= 47,5 „
Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff	= 16,5 „

Außer Luft als einem mehr anormalen Bestandteil enthalten diese aus dem Scheidekörper des Kühlers entweichenden Gase noch gewisse Mengen Holzessig- und Teerbestandteile, mit denen sich die Gase je nach der Temperatur des Kühlwassers und dem in den Kühlrohren herrschenden Druck mehr oder weniger sättigen.

Die Sättigungsverhältnisse dieser Gase mit Holzessigbestandteilen usw sind bisher noch nicht ermittelt. Ziehen wir als Vergleich Wasserdampf und Luft heran, so zeigt sich, daß zur Aufnahme von 1 kg Wasserdampf, falls die Luft damit ganz gesättigt ist,

57,0 cbm Luft von 20° C. oder	
43,0 „ „ „ 25° „ „	
32,5 „ „ „ 30° „ „	

erforderlich sind.

Je mehr Gase also bei dem Verkohlungsprozeß gebildet werden, und je wärmer diese aus den Kühlern der Retorten austreten, desto größer werden die durch Sättigung der abziehenden Gase mit Holzessigbestandteilen entstehenden Verluste an Essigsäure und speziell Holzgeist sein.

Daraus ergibt sich:

1. Die bei der Verkohlung des Holzes entstehenden Gasmengen sind durch eine möglichst niedere Verkohlungstemperatur der Menge nach auf ein Minimum herabzudrücken.
2. Die Kühler müssen die Gase vor dem Austritt auf die Temperatur des Kühlwassers herabkühlen können, und soll dieselbe 20° C. nicht übersteigen.
3. Es ist der Eintritt von Luft in die Verkohlungsapparate usw. zu vermeiden, weil dadurch nicht nur die Gasmenge erheblich vermehrt wird, sondern auch Verluste durch Oxydation — speziell des Methylalkohols — entstehen.

Zu prüfen ist nun, wie man diese Gase, die ca. 15—20 % des gesamten Holzgewichtes ausmachen, am rationellsten nutzbar macht.

Um dies zu entscheiden, müssen wir unter Zugrundelegung der Gaszusammensetzung die kalorimetrischen Eigenschaften dieses Gases feststellen. Nehmen wir mit F. Fischer die Zusammensetzung des Durchschnittes normaler Holzdestillationsgase — erhalten aus Retorten — im Durchschnitt zu

46 Die unkondensierbaren Gase, ihre Zusammensetzung, Eigenschaften usw.

59 Vol.-% CO_2 ,
 33 „ CO ,
 3,5 „ CH_4 ,
 3 „ H ,
 1,5 „ Holzessig, gerechnet als Wasserdampf,

an, so ergibt sich folgendes Bild:

Eigenschaften der Holzgase.

Bestandteile	Raumteile m	Molekulargewicht u.	Gramm Moleküle in den Raumteilen m u.	Heizwert H für 1 cbm. bei 15° und 1 Atm. u. gleichbleibendem Druck	Heizwert für den Raumteil m H	Raumteile Sauerstoff. nötig zum Verbrennen,	
						pro 1 Raumteil	pro 1 Raumteil m
CO_2	0,59	44	25,96	—	—	—	—
CO	0,33	28	9,24	2800	924	0,5	$0,5 \times 0,33 = 0,165$
CH_4	0,035	16	0,56	8700	304,5	2,0	$2 \times 0,035 = 0,07$
H_2	0,03	2	0,06	28100	84,3	0,5	$0,5 \times 0,03 = 0,15$
H_2O	0,015	18	0,27	—	—	—	—
	1,000		36,09		1312,8		= 0,385

Der Heizwert der Holzgase obiger Zusammensetzung beträgt demnach pro 1 cbm von 15° C. und 1 Atm. = 1312,8 Kal.

Da ein Grammmolekül eines jeden Gases bei 15° C. und 1 Atm. den Raum von 24,4 l einnimmt, so berechnet sich das Gewicht von 1 cbm Holzgas von 15° C. und 1 Atm. obiger Zusammensetzung zu $\frac{36,09}{24,4} = 1,479$ kg, und das spez. Gewicht, bezogen auf Luft, zu $\frac{36,09}{29} = 1,244$ bei 15° C. und 1 Atm.

Um nun den praktischen Heizwert dieser Gase zu berechnen, müssen wir zunächst die Mengen der beim Verbrennen derselben entstehenden Produkte ermitteln.

Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, daß 1 cbm Holzgas theoretisch = 0,385 cbm Sauerstoff bedarf. Damit kommt man aber praktisch nicht aus, indem ca. 170% dieser Zahl, also ca. 0,65 cbm Sauerstoff erforderlich werden, entsprechend = $\frac{0,65}{0,21} = 3,1$ cbm Luft.

Es werden daher beim Verbrennen von 1 cbm Holzgas obiger Zusammensetzung erhalten:

48 Die unkondensierbaren Gase, ihre Zusammensetzung, Eigenschaften usw.

Holz entstehenden Gase einem Brennwert von $\frac{12960}{5000} = 2,59$ kg Steinkohle à 7000 Kal.

Wir sehen oben, daß die Schornsteinverluste ca. 27% der in den Holzgasen verfügbaren Wärmemenge betragen.

Würde man also die Gase auf rekuparativem Wege bis auf die Austrittstemperatur vor dem Eintritt vorwärmen, so würde der praktische Brennwert der Holzgase um diesen Betrag steigen, also der Brennwert der Gase pro 100 kg Holz nicht 2,59 kg Kohle, sondern 3,3 kg Steinkohle entsprechen. Da man pro 100 kg zu verkohlendes Holz ca. 7,5 kg Steinkohle verbrennt, so würde das Vorwärmen der Holzgase vor dem Verbrennen auf ca. 300° C. eine Gesamtkohleersparnis von ca. 10% betragen, eine Zahl, die die Notwendigkeit einer möglichst hohen und kostenlosen Vorwärmung der Verbrennungsgase beweist.

Diese Zahlen zeigen ferner, daß den Holzgasen ein respektableer Brennwert für Heizzwecke innewohnt. Die Zusammensetzung der Holzgase läßt aber auch den Schluß zu, dieselben zu Kraftzwecken zu verwenden, zumal es gelungen ist, die Hochofengase dem gleichen Zweck dienlich zu machen.

Wir haben gesehen, daß der untere Brennwert für 1 cbm Holzgas = 1268,8 beträgt und daß theoretisch 0,385 cbm Sauerstoff = $\frac{0,385}{0,21} = 1,83$ cbm Luft zum Verbrennen erforderlich sind.

Der untere Heizwert von 1 cbm brennbaren Gemisches 1 + 1,83 beträgt = $\frac{1268,8}{2,83} = 448$ Kal.

Das Hochofengas besitzt unter den gleichen Bedingungen einen Heizwert von 560 Kal.

Diese beiden Zahlen, gleiche Verbrennung vorausgesetzt, sind nun proportional den Leistungen, die bei gleicher Motorgröße entwickelt werden.

Die Leistungen des Holzgases, verglichen mit denen des Hochofengases, verhalten sich also wie 560 : 448, oder es beträgt der Kraftwert des Holzgases $\frac{448 \cdot 100}{560} = 80\%$ von dem des Hochofengases.

Für 1 PS. e/St. gebraucht man in modernen Motoren je nach der Größe derselben 2,8—3,7 cbm Hochofengas = 3,25 cbm im Mittel oder $\frac{3,25 \cdot 100}{80} = \text{ca. } 4$ cbm Holzdestillationsgase. 100 kg Holz liefern uns (siehe oben) ca. 15 cbm Holzdestillationsgase, welche $\frac{15 \cdot 1}{4} = 3,75$ PS. e/St. entsprechen.

Müßten diese 3,75 PS. e/St. durch Dampf erzeugt werden, und rechnen wir nur 15 kg Dampf = $\frac{15}{7} = 2,14$ kg gute Steinkohle pro 1 PS.

e/St., so würden bei einem Preise von 15 M. pro Tonne Steinkohlen die 3,75 PS. e/St. einem Wert von $\frac{3,75 \cdot 2,14 \cdot 15}{1000} = 12$ Pf. entsprechen.

Der Heizwert der Holzgase betrug für 100 kg Holz dagegen nur 2,59—3,3 kg Steinkohle à 1,5 Pf. = 4,5 Pf.

Aus dieser Gegenüberstellung ergibt sich, daß es vorteilhafter ist, die Holzdestillationsgase zu Kraftzwecken als zu Heizzwecken zu verwenden, vorausgesetzt, daß man für den Abdampf von Dampfmaschinen keine Verwendung hat.

Die Holzdestillationsgase dienen also entweder — und dann am besten vorgewärmt — als Heizmittel oder zur Erzeugung der in einer Holzdestillationsanlage benötigten Kraft.

Welches die Anwendung auch sein möge, so können die Holzdestillationsgase in der Form, wie sie die Kühler der Retorten verlassen, nicht direkt gebraucht werden.

Wir sahen oben, daß dieselben sich entsprechend ihrer Austrittstemperatur und dem herrschenden Druck mehr oder weniger mit den Bestandteilen des Holzessigs, besonders dem Holzgeist, sättigen.

15 cbm Gase von 20° C. enthalten bei völliger Sättigung = ca. 260 g Holzessigbestandteile, wenn diese sich wie Wasser und die Gase wie Luft verhalten.

In Wirklichkeit ist aber die Sättigung — der größeren Flüchtigkeit der Produkte wegen — sicher größer.

Die Verluste, welche die Gase infolge der Sättigung mit Holzessigbestandteilen hervorrufen, können deshalb erheblich sein, und außerdem bedingt die durch den Essigsäuregehalt hervorgerufene saure Reaktion derselben eine Zerstörung, speziell der Motore, in denen das Gas in Kraft umgesetzt werden soll.

Um nun sowohl die Verlustquellen, als auch die zerstörende Wirkung auf Maschinen, Rohrleitungen usw. zu beseitigen, werden die aus den Retortenkühlern entweichenden Gase von einem Ventilator angesaugt und durch genügend große Skrubber geführt, in denen denselben durch Auswaschen mit Wasser die Holzessigbestandteile entzogen werden, während Wasserdampf an ihre Stelle tritt.

Die so ausgewaschenen Gase werden dann entweder im vorgewärmten Zustande als Heizmittel unter die Retortenfeuerungen, Dampfkesselfeuerungen usw. geleitet oder im Gasmotor in Kraft umgesetzt oder auch beiden Zwecken nutzbar gemacht, wobei die aus 100 kg Holz gebildeten Gase entweder einem Heizwert von ca. 3 kg Steinkohle entsprechen oder einem Kraftwert von 3,75 PS. e/St. (= 8 kg Steinkohle).

Die Verwendung für Kraftzwecke bedingt pro 100 kg Holz eine Ersparnis von 5 kg Steinkohle, falls sämtliche Gase für Kraftzwecke benutzt werden könnten.

Sechstes Kapitel.

Der Holzessig und seine Zusammensetzung.

Als zweites Produkt der trockenen Destillation des Holzes wird ein flüssiges Destillat von brauner Farbe und charakteristischem Geruch und Geschmack erhalten, der sog. Holzessig. Derselbe tritt gemeinsam mit dem Teer aus dem Kühler des Verkohlungsapparates aus und wird von der Hauptmenge des meist spezifisch schwereren Teeres (bei Nadelholz und anderen Hölzern, welche relativ viel leichte Öle ergeben, ist der Teer spezifisch leichter) auf rein mechanischem Wege durch Sedimentieren getrennt.

Den Hauptbestandteil des Holzessigs bildet das Wasser, welches teils dem ursprünglichen Wassergehalt des Holzes selbst, größtenteils aber der chemischen Zersetzung der Holzmasse, bewirkt durch die trockene Destillation, entstammt.

Die Menge des Wassergehaltes des Holzessigs schwankt (siehe Tabelle S. 52) zwischen 80 und 90⁰/₀, je nachdem derselbe trockenem oder frischem, weichem oder hartem Holz entstammt.

Die restlichen 10—20⁰/₀ werden von organischen, zumeist aliphatischen Verbindungen ausgefüllt, von denen durch die unten verzeichneten Autoren¹⁾

-
- ¹⁾ Anderson, Chem. News 14, 257; Polyt. Journ.
Barré, Compt. rend. 68, 1222; Jahresber. Chem. 1869, 515.
Krämer und Grodsky, Ber. chem. G. 11, 1356.
Heill, Ber. chem. G. 10, 936.
Boyle, Kopp, Geschichte der Chemie 4, 329.
Taylor, Philos. Magaz. 60, 315.
Dumas und Peligot, Ann. Chimie Phys. [2] 58, 5; 61, 193; Ann. Chem. 15, 1.
Aronheim, Ber. chem. G. 7, 1381.
Krämer und Grodsky, Ber. chem. G. 7, 1492.
Dieselben, Ber. chem. G. 9, 1921.
Völkel, Ann. Chem. 86, 71.
V. Meyer, Ber. chem. G. 11, 1870.
Hill, Chem. Zentralblatt 1889, 1, 508.
Krämer und Grotzky, Ber. chem. G. 9, 1920.
Daucer, Ann. Chem. 132, 240.
Grodsky, Ber. chem. G. 17, 1369.
Buchner, Ann. Chem. 96, 186.
Scaulau, Journ. pr. Chemie [1] 7, 94.
Apjohn und Gregory, Journ. pr. Chemie [1] 13, 70.
Schweizer, Journ. pr. Chemie [1] 44, 129.
Camille Lorrin, Jahresberichte der Chemie 1873, 686.
Vintvent, Chem. Zentralblatt 1873, 259, 725.

(nach Muspratt II, S. 1869) im Holzessig und Teer die folgenden Verbindungen nachgewiesen worden sind:

a) hauptsächlich im Holzessig enthalten:

Ameisensäure,	Methylfurfurol,
Essigsäure,	Aceton,
Propionsäure.	Methyläthylketon,
Buttersäure,	Äthylpropylketon
Valeriansäure,	Dimethylacetal,
Capronsäure,	Methylal,
Crotonsäure,	Valerolakton,
Angelicasäure,	Methylacetat.
Brenzschleimsäure,	Brenzcatechin.
Methylalkohol,	Pyroxanthin,
Allylalkohol,	Ammoniak,
Acetaldehyd,	Methyl-Amine,
Furfurol,	

b) hauptsächlich im Teer enthalten:

Benzol.	Chrysen,
Xylol,	Paraffin,
Cumol,	Terpene (Nadelholz),
Cymol,	Kreosot mit seinen Bestand-
Reten.	teilen

Cahours, Ann. Chem. 76, 286.

Knauß, Fehling, Ann. Chem. 106, 388.

Fritzsche, Ann. Chem. 109, 250.

Bamberger und Hookwe, Ann. Chem. 102, 229.

Ecktrand, Ann. Chem. 75, 185.

Berthelot, Jahrb. Chem. 1867, 599.

Reichenbach, Schweigger-Seidels Journ., Chem. Physik 59, 436; 61, 175, 273; 62, 129; 65, 461; 66, 301, 345, 318; 67, 1, 57, 274; 68, 1, 57, 399, 295, 351; 69, 175, 241.

Reichenbach, Journ. für praktische Chemie [1] 1, 375.

Reichenbach, Berzelius, Jahresberichte 1, 1, 1, 1836, 408.

Runge, Ann. Phys. 31, 69.

Laurent, Ann. Chim. Phys. 1841.

Gorup, Besauez, Ann. Chem. 86, 223, 143, 129.

Hlasiwetz, Ann. Chem. 106, 339.

H. Müller, Zeitschr. für Chem. Pharm. 1864, 703.

Tiemann und Mendelsohn, Ber. chem. Ges. 10, 57.

Marasse, Ann. Chem. 152, 59.

Tiemann und Koppe, Ber. chem. G. 14, 2005.

A. W. Hoffmann, Ber. chem. G. 11, 329; 12, 1371.

Derselbe, Ber. chem. G. 11, 1455; 12, 2216.

Liebermann, Ber. chem. G. 9, 334.

und endlich die von Reichenbach isolierten Produkte, deren Identität als chemische Körper noch zweifelhaft ist, wie

Eupion,	Picamar,
Merit,	Pittakall,
Kapnomor,	Cedriset.

Von allen diesen Bestandteilen kommt aber lediglich den gesperrt gedruckten Produkten eine Bedeutung insofern zu, als sie entweder das Ziel der Fabrikation sind oder sonst bei der Fabrikation besonders berücksichtigt werden müssen.

Alle anderen Produkte haben nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

Die wesentlichen Bestandteile des Holzessigs sind also Wasser, gelöster Teer, Essigsäure und ihre Homologen und der sog. Holzgeist, welcher letzterer ein Gemenge von Methylalkohol, Aceton, Aldehyden, Methylacetat, Ammoniak, Aminen und anderen Verbindungen ketonartigen Charakters darstellt.

Diese im Holzessig gelösten Bestandteile können ihrer Flüchtigkeit nach in 2 Gruppen eingeteilt werden:

Gruppe a: bei der Siedetemperatur des Holzessigs nicht flüchtige Bestandteile = teerartige Produkte.

Gruppe b: bei der Siedetemperatur des Holzessigs flüchtige Bestandteile =

1. von neutralem Charakter (Wasser),
2. von alkohol-, aldehyd-, ester-, ketonartigem Charakter = Methylalkohol, Aceton und höhere Ketone, Aldehyd, Furfurol, Allylalkohol, Methylacetat,
3. vom Säurecharakter = Essigsäure und Homologen,
4. von basischem Charakter = Ammoniak und Amine.

Je nach der Holzart, je nach dem Wassergehalt des Holzes, der Schnelligkeit der Destillation, Temperatur derselben usw. wechseln die Mengen dieser Bestandteilkategorien des Holzessigs ganz bedeutend.

So enthalten z. B. durchschnittlich 100 kg:

	Holzessig aus lufttrockenem Buchenholz	Holzessig aus lufttrockenem Nadelholz
1. Wasser	81 kg	91 kg
2. Holzgeistkomponenten	3 kg, davon 0,56 kg Aceton	1,5 kg, davon 0,28 kg Aceton
3. Essigsäure, im destillierten Holzessig ermittelt und als Holzessig berechnet .	7—9 kg	3,5 kg
4. Ammoniakprodukte	Spuren	Spuren
5. Gelöste, teerartige Produkte	7 kg und mehr	4 kg
	100 kg	100 kg

Der große Wassergehalt des Rohholzessigs bedingt es, daß derselbe nicht auf weite Entfernungen transportiert werden kann. Da ferner überhaupt für größere Quantitäten Rohholzessig oder auch destillierten, teerfreien Holzessig (*Acetum pyrolignosum rectificatum D. A. B. IV*) keine Verwendung vorhanden ist, waren und sind die Holzdestillationsanlagen gezwungen, die verwertbaren Produkte — Essigsäure und Holzgeist — aus dem Holzessig in konzentrierter Form zu isolieren und den Fabrikanten für Essigsäure, Aceton, Methylalkohol, Formaldehyd usw. behufs Weiterverarbeitung zugänglich zu machen, zumal dieselbe nicht immer an dem Herstellungsort vorgenommen wird.

Sehen wir uns nun die Siedepunkte von Aceton (ca. 56° C.), Methylalkohol (ca. 66° C.), Wasser (ca. 100° C.), Essigsäure (ca. 120° C.) und Teer (weit über 200° C.) an, so sollte man denken, den Holzessig auf dem Wege der fraktionierten Destillation in seine Komponenten zerlegen zu können. Dies trifft auch zu für die Abtrennung des Holzgeistes von Wasser, Essigsäure und Teer und auch für das Gemisch von Holzgeist, Wasser und Essigsäure vom Teer. Die Holzgeistabscheidung und die Entteerung des Rohholzessigs läßt sich leicht auf dem Wege der einfachen oder fraktionierten Destillation durchführen, und tatsächlich benutzt man auch in der Praxis diese Methode.

Leider ist es aber bis jetzt noch nicht gelungen, eine wässerige Essigsäurelösung, deren Gehalt unter 10—12 % Essigsäure liegt, auf dem Wege der fraktionierten Destillation — sei es mit oder ohne Salzzusatz — und mit einem rationellen Kostenaufwand in konzentriertere Essigsäure (z. B. 50 %ige) und Wasser zu zerlegen. Alle diesbezüglichen Versuche — auch der neueren Zeit — haben nur ein negatives Resultat ergeben. Die erreichbare Konzentration steht nicht nur nicht im Verhältnis zum Kostenaufwand, sondern auch die Qualität der erhaltenen, konzentrierteren Destillate erweist sich bislang als ungenügend. Die Holzdestillationsanlagen isolieren deshalb die Essigsäure nicht in Form einer konzentrierten Rohsäure, sondern in Form eines möglichst hochprozentigen Acetates, von denen nur 2 in Frage kommen: Natriumacetat und Calciumacetat.

Würde der Rohholzessig nur aus Holzgeist, Essigsäure und Wasser bestehen, so wäre die Aufarbeitung eine sehr einfache. Leider ist aber als vierter Bestandteil stets gelöster Teer (sog. Blasenteer) vorhanden, welcher sich dem Acetat beimischt, falls derselbe nicht vor der Neutralisation entfernt wird.

100 kg Buchenholzessig von 9 % Essigsäuregehalt könnten

$$60 : 79 = 9 : x = 11,85 \text{ kg}$$

essigsäuren Kalk (100 %ig) liefern. In 100 kg Buchenholzessig sind aber ca. 7 kg Teer gelöst, welche sich dem Acetat beim Eintrocknen der gesättigten Lösung größtenteils zumischen. Es entstehen also im Maximum

$11,85 + 7 = 18,85$ kg rohes Calciumacetat, welches aber nur 11,85 kg reines Calciumacetat enthält, also nur 63 %ig ist. Wenngleich auch in der Praxis ein aus rohem Holzessig durch direkte Sättigung hergestelltes Calciumacetat (Braunkalk), infolge einer partiellen mechanischen Abscheidung des Teeres, mit einem Gehalt von 67 %₀ erhalten werden kann, so zeigt dieses Beispiel doch die ungemein große Rolle, welche den im Rohholzessig gelöst enthaltenen teerartigen Produkten in bezug auf die Konzentration und Reinheit der aus Holzessig dargestellten Acetate zukommt.

Die direkte Sättigung von Rohholzessig muß also stets mehr oder weniger teerhaltige und deshalb unreine und wenig konzentrierte Acetate geben.

Eine der wichtigsten Aufgaben einer jeden Holzdestillationsanlage ist es daher, den im Holzessig gelösten Teer auf irgend eine rationelle Weise zu beseitigen, damit derselbe sich nicht dem fertigen Acetate beimischt und der essigsäure Kalk auf eine Konzentration von mindestens 80 %₀ $Ca(OOCC H_3)_2$ kommt.

Siebentes Kapitel.

Der Teer und seine Bestandteile.

Außer den Gasen und dem Holzessig liefert die Destillation des Holzes noch ein zweites flüssiges Produkt, den „Teer“, und dürfte es wohl überflüssig sein, für diesen Begriff nach einer Definition suchen zu wollen.

Der Begriff „Teer“ läßt sich nicht definieren, und doch versteht man damit eine ganz bestimmte Gruppe chemischer Verbindungen, welche sowohl in bezug auf ihr äußeres Aussehen, als auch in bezug auf die Zusammensetzung der Komponenten viele Ähnlichkeiten miteinander haben.

Vom Steinkohlenteer und auch vom Braunkohlenteer unterscheidet sich der Holzteer durch seinen geringen Gehalt an Ammoniakverbindungen, Naphthalin und Paraffin.

Die Ammoniakverbindungen und Basen sind in ihm durch die Säuren der Ameisensäurereihe, durch aliphatische Alkohole, Aldehyde und Ketone ersetzt.

Die Holzdestillation liefert zwei Sorten von Teer, welche in bezug auf ihre Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften durchaus verschieden voneinander sind.

Der Teer legt den Weg vom Verkohlungsapparat zum Kühler, wie wohl anzunehmen ist, in Dampf- bzw. in Nebelform, mitgerissen von dem Strom heißer, unkondensierbarer Gase, zurück. In den Kühlrohren findet die gemeinschaftliche Kondensation des Teeres und des Holzessigs statt, und beide Produkte haben bei dem Durchfließen des langen Kühlweges und wohl auch schon bei der Kondensation reichlich Zeit und Gelegenheit, wechselseitig einzelne der Komponenten auszutauschen. Der Teer bemächtigt sich infolge eines spez. Lösungsvermögens einer nicht unbeträchtlichen Menge der Essigsäure und ihrer Homologen, der Holzessig dagegen löst vermöge seines Gehaltes an Essigsäure und Holzgeist auch umgekehrt bestimmte Körpergruppen aus den Teerbestandteilen heraus.

Die Destillation des Holzes liefert also einen in Holzessig löslichen und einen darin unlöslichen Teer. Je stärker der Gehalt des Holzessigs an Essigsäure und Holzgeist — je größer ist auch die Menge des im Holzessig gelösten Teeres. Meistens ist der Holzteer spezifisch schwerer

als Holzessig und setzt sich deshalb in der Ruhe unterhalb desselben als eine schwarzbraune Flüssigkeit von mehr oder weniger großer Viskosität ab. Bei harzreichen Nadelhölzern ist der Teer infolge seines oft bedeutenden Gehaltes an Terpenen meistens spezifisch leichter als Holzessig und scheidet sich deshalb nicht unterhalb, sondern meistens oberhalb des Holzessigs ab.

Die durch Absetzenlassen des Rohholzessigs erhaltenen Teerprodukte stellen die eine Sorte des von Holzdestillationsanlagen erzeugten Teeres dar und werden mit „Absetztee“ bezeichnet.

Der über oder unter diesem Absetztee stehende Holzessig ist nun zwar frei von suspendiertem Teer, hält aber dafür bestimmte Bestandteile desselben in Lösung.

Destilliert man den von abgesetztem Teer befreiten Holzessig, dann verbleibt als Blasenrückstand eine zweite Sorte Teer, welche man mit „Rückstandsteer“ oder „Blasenteer“ bezeichnet.

Von diesen beiden Teersorten, gewonnen aus Laubholz, ist noch eine dritte Teersorte zu unterscheiden, nämlich der Nadelholzteer. Während der Laubholzteer (Absetztee und Blasenteer) immer nur als ein wenig erwünschtes Nebenprodukt gilt, wird der Nadelholzteer, besonders aus den von Splint befreiten, harzreichen Wurzelstöcken oder dem äquivalenten Stammholz, z. B. der in den Staaten Georgia, Virginia, Alabama usw., U.-St., in Massen vorkommenden und der Terpentinölgewinnung dienenden, sehr harzreichen *Pinus palustris* (light wood genannt), sehr häufig als das Hauptprodukt gewonnen, ja sogar Holz lediglich zum Zwecke dieser Teergewinnung in einer mehr oder weniger primitiven Weise destilliert, wie z. B. in Rußland, Finnland, Schweden.

Während nun dem Laubholzteer eine schwarzbraune bis schwarze Farbe zukommt, zeichnet sich der gute Nadelholzteer durch eine in dünnen Schichten und beim Ausstreichen goldgelbe, auch manchmal in Orange übergehende Farbe aus.

Je heller sich der Nadelholzteer auf Holz ausstreicht, je weniger derselbe beim Trocknen nachdunkelt und je mehr derselbe eine harzklebrige Beschaffenheit hat, desto höher wird der Nadelholzteer beurteilt. Laubholzteer kostet selten mehr als 2,50—3 M. per 100 kg und ist schwer verkäuflich. Guter Nadelholzteer, welcher zum Schiffsanstrich, zum Teeren der Schiffstaue, der Seile usw. dient, ist leicht verkäuflich und erzielt leicht 10—15 M. per 100 kg und mehr. Diese beiden Zahlen charakterisieren am besten die Bewertung der beiden Teersorten im Handel.

Rußland, Finnland, Schweden, Schlesien und Westpreußen sind die hauptsächlichsten Lieferanten des Nadelholzteeres, welcher meistens in einer Art Meiler oder sogar noch durch einfache Grubenköhlerei gewonnen wird und besonders von Schweden aus in eigenartigen Barrels in den Handel gebracht wird.

Während man dem Laubholzteer das Prädikat „fettig“ geben könnte, verdient der Nadelholzteer das Prädikat „klebrig“.

Wie unterscheiden sich nun die drei Teergruppen voneinander?

Die hauptsächlichsten Bestandteile des Laubholztees sind bereits auf S. 51 angeführt worden, und da die meisten derselben mehr wissenschaftliche als praktische Bedeutung haben, so erübrigt sich ein Eingehen auf die sämtlichen Komponenten des Teeres.

Elementaranalysen von Laubholzteer oder Nadelholzteer sind nach dem Wissen des Verfassers bisher nicht ausgeführt oder wenigstens nicht publiziert worden und dürften bei der sehr abweichenden Zusammensetzung der Teere auch kaum einen Zweck haben.

Von den Bestandteilen des Laubholztees bieten

Essigsäure und ihre Homologen,	} als Bestandteile des Holzgeistes,
Methylalkohol,	
Methylacetat,	
Aceton,	

das hauptsächlichste praktische Interesse, denn diese Produkte sind es, welche aus Rücksichten der Ökonomie dem Laubholzteer unter allen Umständen entzogen werden müssen. Das nächste Interesse bieten die Schweröle, welche beim Destillieren des Holztees mit freiem Feuer übergehen, da dieselben neben anderen Phenolen die Gesamtmenge des Kreosotes enthalten. Der Rest — Kohlenwasserstoffe aller Art (Paraffine) und Pech — bieten heutzutage kein fabrikatorisches Interesse mehr, denn diese Produkte werden ausschließlich bei der Destillation des Steinkohlenteeres und Braunkohlenteeres erhalten und zu Preisen, für welche dieselben aus dem Holzteer nicht gewinnbar sind.

Buchenholzabsetzteer, wie solcher sich in der Ruhe aus rohem Holzessig absetzt, zeigt ungefähr die folgende Zusammensetzung:

Spez. Gew.: 1,08 bei 15° C.	
Essigsäure	= 2,00 %
Holzgeist	= 0,65 „
Wasser	= 17,75 „
Leichtöle (spez. Gew. 0,97)	= 5,00 „
Schweröle (spez. Gew. 1,043)	= 10,00 „
Holzteepech	= 62,00 „
Gase usw.	= 2,40 „

In den allermeisten Fällen begnügt man sich mit der Gewinnung der Essigsäure und des Holzgeistes und bringt dann den wasserfreien Rückstand, welcher noch kleine Mengen wässriger Bestandteile und Leichtöle, sowie die gesamte Menge der Schweröle und des Peches enthält, als wasserfreien Teer in den Handel oder benutzt denselben als Brennmaterial.

Selten destilliert man den Teer bis auf Pech, um die Schweröle zu gewinnen, welche an besondere Fabriken zur Anfarbeitung auf reines Kreosot abgegeben werden.

Eine ganz andere Zusammensetzung zeigt nun der sog. „Blasenteer“, und bestehen wesentliche Unterschiede für Blasenteer aus Laubholzzessig und Blasenteer aus Nadelholzzessig nicht.

Der Blasenteer bildet immer den Destillationsrückstand von rohem Holzzessig, in welchem derselbe vorher gelöst war, und welcher aus dem Holzzessig entfernt werden muß, um einen essigsauren Kalk von 80^o Calciumacetat herstellen zu können.

Der Blasenteer ist wahrscheinlich (siehe auch S. 168) durch sekundäre Reaktionen auf dem Wege der Polymerisation, Kondensation usw. aus flüchtigen Holzzessigbestandteilen, z. B. aus Aldehyden und Phenolen, entstanden und seinem ganzen Verhalten nach mehr als ein aldehydharzartiges Produkt als Teer im engeren Sinne anzusehen. Dafür spricht die Löslichkeit in Wasser und sein ganzes Verhalten beim Destillieren.

In seinem äußeren Aussehen unterscheidet sich der Blasenteer kaum von dem Absatzteer. Dagegen ist seine Zusammensetzung eine durchaus andere.

Trotzdem der Blasenteer am Ende der Destillation des Holzzessigs durch den gespannten Dampf bereits einer Temperatur von ca. 150^o C. ausgesetzt war, so enthält derselbe doch noch bedeutende Mengen Essigsäure, wie die nachstehenden Zahlen. erhalten von einem gut abgetriebenen Blasenteer, zeigen.

100 kg desselben ergaben bei der Destillation mit freiem Feuer:

40 kg wässriges Destillat mit 20,4^o/_o Essigsäure,

60 .. sprödes Hartpech von fuchsigem Aussehen.

Der Blasenteer enthielt mithin:

8,16^o/_o Essigsäure,

31,84 „ Wasser,

60,00 „ sprödes Hartpech.

Vergleicht man diesen Befund mit den Zahlen des Buchenabsatzteeres, so fällt das gänzliche Fehlen der Leicht- und Schweröle auf, ferner der hohe Gehalt an Essigsäure und Wasser.

Wie schon erwähnt, hat der Blasenteer eine bedeutende Löslichkeit in Wasser, und aus diesem Grunde schon kann er nicht zu dem gleichen Zwecke wie der Absatzteer benutzt werden, welcher doch eine gegen Wasser „isolierende Wirkung“ ausüben soll. Außerdem steht der hohe Essigsäuregehalt seiner Verwendung als Anstrichmittel entgegen.

Abgesehen von den Fällen, in welchen man den Blasenteer direkt verbrennt oder denselben dem Absatzteer unter bestimmten Verhältnissen beimischt, destilliert man den Blasenteer mit freiem Feuer oder auch durch

Einblasen von direktem Dampf unter gleichzeitiger Heizung durch indirekten Dampf, um die in ihm enthaltene Essigsäure nutzbar zu machen.

Der mit Hilfe des D.-R.-P. 189303 aus den Destillationsprodukten von Holz vor der Kondensation des Holzessigs abgeschiedene Teer zeigt eine zwischen den Zahlen des Absetzteeres und des Blasenteeres liegende Zusammensetzung.

So wurde z. B. gefunden:

5	‰	Essigsäure,
16	„	Wasser,
24	„	Schweröle,
55	„	Mittelpech.

Der bei der trockenen Destillation von Nadelholz in Retorten enthaltene Teer unterscheidet sich naturgemäß ganz wesentlich von dem Laubholzteer. Dieser ist entstanden durch eine trockene Destillation von Zellulose und Lignin. Der Nadelholzteer entsteht durch eine trockene Destillation von Zellulose und Lignin, welche aber zum Unterschied vom Laubholz mit einem Gemisch von Terpentinöl und Harz (Kolophonium), Terpentin genannt, durchsetzt sind.

Bei der Nadelholzdestillation müssen wir drei aufeinander folgende, aber auch teilweise nebeneinander verlaufende Prozesse unterscheiden:

1. die Verflüchtigung des fertig gebildet vorhandenen Terpentinöles durch die aus dem Wassergehalt des Holzes sich entwickelnden Wasserdämpfe;
2. die trockene Destillation der Zellulose und des Lignins, wodurch Essigsäure, Holzgeist, Teer und Holzkohle entstehen;
3. die trockene Destillation des im Nadelholz enthaltenen Harzes, wodurch Harzessenz und Harzöle entstehen, die sich den aus 1 resp. 2 erhaltenen Produkten beimischen.

Bei stehenden Verkohlungsapparaten mit unterem Gasabzug, wie solche für Nadelholz fast immer in Anwendung kommen, und bei sehr harzreichen Hölzern kann noch der vierte Fall eintreten, daß das Harz in Substanz direkt aus dem Holze ausgeschmolzen wird und sich den Destillaten beimischt.

Kommen nun große Nadelholzmengen auf einmal zur Verkohlung, und ist der Terpentinegehalt derselben nicht zu gering, so gelingt es, das im Holz bereits vorgebildet enthaltene Terpentinöl für sich oder nur wenig vermischt mit Teer abzuscheiden.

Im gegenteiligen Falle fällt die Periode der Terpentinölverflüchtigung und die der Harzersetzung mehr oder weniger zusammen; es mischen sich die Harzdestillationsprodukte (Pinolin, Harzöle) mit dem Terpentinöl und den eigentlichen Teerbestandteilen und treten als „Teer“ aus dem Kühler aus, welcher sich bei geringem Gehalt an Terpenen und Harzölen kaum von dem des Laubholzes unterscheidet.

Der mehr oder weniger große Gehalt von Nadelholzteer an Terpenen, Pinolin und Harzöl gibt sich durch das spez. Gewicht des Teeres kund.

Ein Nadelholzteer, welcher in Holzessig untersinkt, enthält wenig Kienöl — d. h. ein Gemisch von Terpentinöl und leichten Harzölen (Pinolin) — und wird seine Anfarbeitung auf dieses Produkt selten lohnen.

Da der Nadelholzteer infolge seines Gehaltes an Harzdestillationsprodukten oder auch an überschmolzenem Harz (Brauerpech) selbst ein gesuchtes und hoch bewertetes Anstrichmittel ist, so wird eine eigentliche Destillation bis auf Pech eigentlich nie vorgenommen.

Früher geschah dies wohl behufs Fabrikation von Brauerpech oder auch Schusterpech. Heute werden diese Produkte besser und billiger aus Kolophonium dargestellt, und der Holzteer ist als Rohmaterial in Vergessenheit geraten.

Die Anfarbeitung des Nadelholzteeres geschieht nur insoweit, als eine Entwässerung desselben (oder besser Entsäuerung) in Frage kommt, ob man die Viskosität desselben durch Abdestillieren des in ihm enthaltenen Kienöls regulieren oder das in ihm enthaltene Kienöl gewinnen will.

Nachstehend einige Zahlen über die Zusammensetzung von Nadelholzteer, wie solche bei der trockenen Destillation von schwedischem, harzarmem Nadelholz (Brettabfällen) in stehenden Retorten von 30 rm Inhalt und unterem Gasabzug vom Verfasser erhalten wurden.

Zusammensetzung von Nadelholzteer,
gewonnen aus stehenden Retorten mit unterem Gasabzug aus
schwedischen, harzarmen Schneideabfällen von Tanne:

Zeitpunkt der Probenahme	Spez. Gewicht bei 15°	Wässeriges Destillat %	Leichtöle (Terpen- tinöl, Phe- nole, Kohlen- wasser- stoffe) %	Schweröle (spez. Gewicht über 1,000) %	Weich- pech (inkl. Ver- luste) %
Zu Anfang der Destillation entnommen	0,9245	unter 1	64	7	23
In der Mitte der Destillation entnommen	1,034	9	28,6	20	42,4
Am Ende der Destillation	1,094	17	4,33	21	57,67

Wesentlich andere Zusammensetzung zeigten die vom Verfasser in einer Fabrik im Staate Georgia U.-St. aus *Pinus palustris* (light wood) erhaltenen teerartigen Destillate. Dieselben wurden nach ihrem spez.

Gewicht in drei Fraktionen aufgefangen, und zwar eine bis zum spez. Gewicht von 0,950 zu Anfang, eine von 0,950—0,975 spez. Gewicht in der Mitte und eine über 0,975 spez. Gewicht am Ende der Destillation.

$1\frac{1}{10}$ cord. des betreffenden Holzes (= 4,0 cbm) im Gewichte von 1800 kg ergab:

Gewicht der Fraktion in kg	Spez. Gewicht bei 15°	Wässrige Bestandteile (Holzessig) %	Terpene + Kohlen- wasserstoff + Phenole %	Wasser- und säurefreien, verkaufs- fertigen Nadelholzteer %
Fraktion Nr. 1: 173 kg = 9,6% vom Holz- gewicht	bis 0,950	11	70	19
Fraktion Nr. 2: 54 kg = 3% vom Holz- gewicht	0,950—0,975	16	45	39
Fraktion Nr. 3: 400 kg = 22% vom Holz- gewicht	über 0,975	14	10	76

Achtes Kapitel.

Holzkohle und ihre Zusammensetzung.

Als Rückstand einer jeden trockenen Destillation des Holzes in geschlossenen Gefäßen verbleibt die Holzkohle, welche oft genug das wichtigste Produkt der Fabrikation darstellt.

Man kann wohl Holz ohne Gewinnung der Nebenprodukte rationell verkohlen, man kann aber fast niemals Holz unter Gewinnung der Nebenprodukte rationell verkohlen, wenn der Wert der erhaltenen Holzkohle oder ihr Wärmeeffekt nicht wenigstens den Wert der Holzmenge deckt, welche verkohlt wird.

In sehr holzreichen Ländern ohne Industrie kann der Fall eintreten, daß die Holzkohle als solche nicht verwertbar ist, dann muß dieselbe als Brennmaterial Verwendung finden und als solches bewertet, die Anschaffungskosten des zu ihrer Erzeugung erforderlich gewesen Holzes decken.

Im allgemeinen aber tritt dieser Fall nicht ein, da im Gegenteil die Holzkohle auch noch heute, trotzdem die Nebenprodukte so enorm im Werte gestiegen sind, ein wichtiges Erzeugnis einer jeden Holzverkohlungsanlage bildet.

Früher wurde die Holzkohle fast nur in Meilern erzeugt und diente im größten Maßstabe zur Herstellung von Eisen. Der in steinkohlereichen Ländern erzeugte Koks hat aber die Holzkohle aus der Eisenindustrie in vielen Ländern, speziell auch Deutschland, fast vollkommen verdrängt. In gewissen Distrikten der Vereinigten Staaten, am Ural, in Ungarn, in Schweden und Bosnien werden aber noch bedeutende Mengen Holzkohle zur Eisengewinnung verwandt.

So verbraucht Schweden gewaltige Quantitäten Holzkohlen, von denen mehr als 90 % noch heute in Meilern gewonnen werden.

In den anderen Ländern, welche nicht die Holzkohle zur Eisenerzeugung oder doch nur in geringem Maßstabe heranziehen, dient dieselbe meist häuslichen Zwecken, wie z. B. als Küchenbrennmaterial, zum Heizen von Backöfen, Wohnräumen in offenen Behältern, zum Heizen von Bügel-eisen, oder auch industriellen Zwecken.

Silber-, Kupfer-, Messing-, Zinkhütten usw., Kupferschmiedereien, Klein- und Grobschmiede, Goldarbeiter, Klempner und Installateure für Wasserleitungen und Gas, Eisengießereien und noch viele andere Gewerbe, die eines starken, nicht rauchenden und nicht flammenden Feuers bedürfen,

bedienen sich der Holzkohle. Gewisse Sorten Schießpulver werden noch heute mit Holzkohle hergestellt, Kohlensäure, Ammoniak, Sauerstoff, Spiritus und noch viele andere chemische Produkte werden durch Holzkohle von Nebengerüchen befreit, Holzkohlepulver dient zur Erzeugung von rauch- und flammenlos brennenden Briketts, als Filtermaterial, zum Bestreuen der Gußform, zur Glasfabrikation usw. usw.

Die Holzkohle bildet deshalb einen großen, wenn auch nicht immer leicht verkäuflichen Handelsartikel.

Je leichter die Holzkohle abzusetzen ist, je höher ihr Preis, und je niedriger der Holzpreis ist, desto größer sind die Rentabilitätsaussichten einer unter solchen Bedingungen angelegten Holzverkohlungsfabrik.

Außerlich ist die Holzkohle dadurch charakterisiert, daß sie die Form und Struktur des Holzes behält, aus welchem sie gewonnen wurde. Die Jahresringe auf dem Querbruch, die Faserform der Längsseite, die Form der Rinde bleiben deutlich erhalten und geben die Mittel an die Hand, ihre Herkunft zu bestimmen.

Eine schwarze, glänzende, möglichst blautichige Farbe, die Stärke des Metallklanges beim Aufschlagen auf einen harten Gegenstand, das Freisein von Geschmack und Geruch, das Anhaften kleinerer Stückchen an der Zunge und Nichtabfärben an der Hirnfläche sind äußere untrügliche Zeichen der Güte einer Holzkohle.

Leichte Entzündlichkeit, rauchfreies, ruhiges Abbrennen ohne Flammenbildung sind weitere Eigenschaften, die eine gute Holzkohle haben muß.

Eine fernere Eigenart der Holzkohle stellt ihre Porosität dar, welche von der Struktur des Holzes abhängt, aus welcher sie gewonnen wurde. Dichtes Holz mit engen Jahresringen liefert dichte Holzkohle, angefaultes, oder auch schwammiges Holz läßt eine lockere, leicht zerreibliche, wenig feste Kohle gewinnen. Die Risse in der Masse der Holzkohle verlaufen mehr in der Richtung der Querfaser, seltener in der der Längsfaser. Holz von kleinem Durchmesser (wie Stangen, Äste) reißt weniger als Stammholz. Holzkohle aus Wurzelholz zeigt die wenigsten Risse und Poren.

Die Fähigkeit der Holzkohle, Gase und Dämpfe in sich zu kondensieren, gewisse Körper aus Lösungen in sich aufzunehmen, auf dem Wasser zu schwimmen und sich selbst zu entzünden, ist lediglich ein Ausdruck dieser Porosität.

Juon (Stahl und Eisen 21, 1904) ermittelte das relative Verhältnis an Poren und fester Substanz und fand:

	Volumprozent Poren	Volumprozent Kohlenmasse
Birkenkohle . . .	72,3	27,7
Fichtenkohle . . .	80,6	19,4
Tannenkohle . . .	84,7	15,3

Durch die Absorption von Gasen und speziell Wasserdampf tritt eine Gewichtszunahme der Holzkohle nach dem unter Luftabschluß ausgeführten Erkalten ein. Diese Gewichtszunahme ist für die verschiedenen Holzkohlensorten verschieden und auch abhängig von klimatischen Verhältnissen. Nach einer bestimmten Zeit tritt ein Gleichgewichtszustand ein, ganz wie dies schon für den Zustand der Lufttrockenheit des Holzes erwähnt wurde. Im allgemeinen ist dieser Dauerzustand — gleiche Temperaturen vorausgesetzt — nach ca. 3 Wochen erreicht, und beträgt dann die Zunahme ca. 8 0/0, wovon die Hälfte bereits nach 72 Stunden Lagerzeit erreicht ist.

Bei der Bestimmung der Holzkohleausbeute muß man dieser nachträglichen Gewichtszunahme Rechnung tragen, also entweder direkt nach dem Erkalten (ausgeführt bei Luftabschluß) oder erst nach 72 Stunden Lagerzeit an der Luft wiegen.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man zur Ermittlung der verkaufsfähigen Menge Holzkohle der direkt nach dem Erkalten ermittelten Menge einen Zuschlag von 7 0/0 macht.

Dafür geht aber wiederum das abzutrennende „Kohleklein“ (auch Stübbe genannt) ab, welches auch ca. 3—6 0/0 der Gesamtproduktion an Holzkohle beträgt.

Wird Holz der trockenen Destillation unterworfen, so ist der Destillationsrückstand, je nach der Endtemperatur, bei welcher die Destillation abgebrochen wurde, mehr oder weniger reich an Kohlenstoff.

Dies zeigen deutlich die auf S. 35 aufgeführten Versuche von Violette, auch die neuern Untersuchungen von Juon, welche auf S. 33 angeführt sind.

Erfahrungsgemäß muß die Endtemperatur — gemessen im Innern des Verkohlungsapparates — mindestens 370° C. betragen, um eine Kohle von schwarzer Farbe und den sonstigen, charakteristischen Eigenschaften der Holzkohle zu liefern.

Holzkohlen, deren Erzeugungstemperatur unter 300° C. lag, sehen rot aus oder haben zumindest einen Stich ins Rote. Diese Kohlen werden „Rotkohlen“, auch „Brände“ oder „Füchse“ genannt und von der guten Kohle aussortiert.

Es gab allerdings auch eine Zeit, in welcher man „Rotkohle“ absichtlich zu Zwecken der Pulverfabrikation und hüttenmännischen Verarbeitung erzeugte.

Unter gewissen Witterungseinflüssen, großer Trockenheit z. B., kann auch eine gute, durchgebrannte Kohle eine rote Färbung annehmen. Die Farbe allein ist also nicht immer maßgebend zur Beurteilung einer Holzkohle.

Bedeutenden Einfluß auf die Menge der zu erhaltenden Holzkohle hat die Schnelligkeit der Destillation.

Je schneller die Destillation verläuft, desto höher ist die Anfangstemperatur, und je geringer das Interval zwischen Anfangstemperatur und Endtemperatur, und je geringer der Zeitraum, welchen dieses Interval umfaßt, desto niedriger fällt die quantitative Ausbeute an Holzkohle aus.

Die Versuche von Senfft auf S. 14 geben hierfür den besten Beweis.

Die Meiler mit ihrer langsamen Verkohlungszeit, ihrem großen Interval zwischen Anfangstemperatur und Endtemperatur liefern, trotz des Luftzutrittes und der sonstigen mehr als primitiven Arbeitsweise, ähnliche Ausbeute an Holzkohlen, wie Öfen oder Retorten, bei denen überhaupt keine oder nur eine geregelte Menge Luft zutritt, dagegen aber die Destillation schneller geleitet wird und die Anfangstemperatur höher ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß beim Meiler die Kohle durch das Ablöschen mit Wasser stark beschwert wird, wodurch sich die scheinbar gleiche Ausbeute wie bei den Retorten erklärt.

Die langsame Verkohlung liefert auch die bessere, d. h. kohlenstoffreichere Holzkohle, und wird der Gehalt an Kohlenstoff noch durch die Höhe der Endtemperatur reguliert, außerdem ist er auch davon abhängig, ob die Holzkohle im Verkohlungsapparat selbst abkühlt oder nicht. Im ersteren Falle tritt durch die von Juon beobachtete Absorption der Kohlenwasserstoffe eine ca. 6% betragende Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ein.

Was nun die Ausbeute an Holzkohle aus den verschiedenen Holzarten anbelangt, so lassen sich allgemein gültige Zahlen nicht geben, denn diese hängen ebenso, wie das für die Ausbeute an Nebenprodukten eingehend erörtert wurde, durchaus von der Qualität des zur Verkohlung gelangenden Holzes ab.

Auf S. 43 sind eine Anzahl solcher aus der Praxis stammenden Ausbeutezahlen angegeben, und es sei bemerkt, daß dieselben direkt nach dem Erkalten ermittelt worden sind, also zu einer Zeit, bei welcher sich die Holzkohlen noch nicht mit Wasserdampf oder Gasen gesättigt hatten.

Die Literaturangaben verlieren fast alle dadurch an Wert, daß bei der Ausbeuteangabe nicht zu gleicher Zeit die elementare Zusammensetzung der betreffenden Holzkohlearten angegeben ist und auch nicht die Qualität des Mutterholzes.

Senfft (siehe S. 14) hat für eine große Anzahl Holzsorten die Ausbeuten an Holzkohle bestimmt, und sei auch auf diese Zusammenstellung verwiesen.

Die Ausbeuten an Holzkohle werden in der Praxis nach 2 Methoden angegeben, und zwar in Form von Gewichtsprozenten und in Form von Volumprozenten. Da Holzkohle heute meistens nach Gewicht gehandelt wird, so sollte man die Ausbeute auch nur in Gewichtsprozenten angeben. Auf der anderen Seite bietet die nach Volumen angegebene Ausbeute gleichfalls Interesse, zumal doch noch in einigen Ländern die Holzkohle, dem Volumen nach, verkauft wird, z. B. in Schweden, am Ural usw.

Nach Berg, Anleitung zum Verkohlen des Holzes, 1860, erhält man beim Meilerbetrieb aus:

Glattem Buchenscheitholz von 150 mm Durchmesser und mehr	= 64 Vol.-% Holzkohle.
Eichen von gleicher Beschaffenheit	= 66 „ „
Eichenastholz von 50—150 mm Durchmesser	= 42 „ „
Fichtenscheitholz	= 78 „ „
Fichtenstockholz	= 68 „ „
Fichtenstangenholz von 50—150 mm Durchmesser	= 58 „ „
Fichtenholz (meliert)	= 72 „ „
Fichtenastholz	= 46 „ „

Diese Bestimmungen, wie auch die der nächsten Tabelle sind mit Holz aus dem Harze ausgeführt.

Nächst dem Kohlenstoffgehalt der Holzkohle (siehe weiter unten) spielt das Schüttgewicht, d. h. das Gewicht von 1 cbm Holzkohle inkl. der Lufträume eine Rolle. Je dichter das Holz, desto dichter die Kohle, je kohlenstoffreicher dieselbe, desto schwerer entzündbar ist sie.

Berg gibt für Harzer Holzkohlen folgende Schüttgewichte an.

1 cbm Holzkohle von:

Buchenscheitholz	wiegt = 185 kg.
Erlen, starke Knüppel und Scheite	„ = 137 „
Kiefer, Scheitholz und Stockholz	„ = 166 „
„ Stammknüppel	„ = 136 „
„ Astholz	„ = 106 „
Fichtenscheitholz	„ = 110 „
Fichtenstockholz	„ = 134 „
Fichtenastholz	„ = 136 „

Juon dagegen ermittelte folgende Schüttgewichte von Holzkohle, gewonnen am Ural in Öfen nach System Schwarz.

Das Schüttgewicht

von 1 m ³ Birkenkohle beträgt = 190 kg,
„ 1 „ Fichtenkohle „ = 148 „
„ 1 „ Tannenkohle „ = 131 „

Die wichtigsten Eigenschaften einer Holzkohle für feuertechnische Zwecke sind:

- ihre Festigkeit gegen Druck,
- ihre leichte Entzündlichkeit,
- ihr Wärmeeffekt, d. h. ihr Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff,
- das relative Maß der rauchfreien, flammenlosen und ohne Zerfall oder Versprühen vor sich gehenden Verbrennung.

Festigkeit und Wärmeeffekt einer Holzkohle sind von dem spez. Gewicht des einzelnen Stückes Holzkohle und von dem Kohlenstoffgehalt abhängig.

Auch hierüber macht Juon präzise Angaben (Stahl und Eisen 21, 1904).

Während das spez. Gewicht der porenfreien Holzkohlemasse bei Birkenkohle, Fichtenkohle und Tannenkohle kaum differierte, fand Juon bei der Bestimmung des spez. Gewichts von Holzkohlewürfeln (also der kompakten Kohlenmasse plus den im Würfel enthaltenen Poren):

Birkenkohle, gewonnen in Öfen . . .	0,40	spez. Gewicht.
Fichtenkohle, „ „ „ . . .	0,27	„ „
Tannenkohle, „ „ „ . . .	0,215	„ „

Im allgemeinen gibt man der Meilerkohle den Vorzug vor der Ofenkohle und der Ofenkohle den Vorzug vor der Retortenkohle.

Inwieweit diese Bevorzugung der einen oder der anderen von Vorurteilen beeinflußt wird, ist schwer zu entscheiden.

Tatsächlich zeigt aber die Zusammensetzung dieser drei verschiedenen Kohlenarten — entsprechend der Endtemperatur, mit welcher der Verkohlungsprozeß abgeschlossen wurde, und der Art des Abkühlungsprozesses — einen erheblichen Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt, wie überhaupt in der ganzen Zusammensetzung.

(Siehe Tabelle S. 69.)

Neuere Daten über die quantitative Zusammensetzung von Holzkohle verschiedener Herkunft finden sich in dem schwedischen Werkchen „Om Kolning af Barrwed af Hilding Bergström, Stockholm 1904“.

Als Durchschnittszahlen ergibt diese Tabelle für:

	C	H ₂	O u. N	Asche	Endtemperatur der Verkohlung ° C.
	%	%	%	%	
Holzkohlen aus Meilern	90,36	2,74	5,72	1,1	über 600
Holzkohlen aus Öfen mit Luftzutritt ins Innere	84,18	3,32	11,72	0,78	500
Holzkohlen aus Retorten ohne Luftzutritt ins Innere	81,15	4,24	13,64	0,97	350

Die Zusammenstellung zeigt deutlich den Einfluß der Endtemperatur auf den Kohlenstoffgehalt der Kohle, wie dies ja auch schon die ersten diesbezüglichen Versuche von Violette (siehe S. 35) ergeben haben.

Auch gibt diese Gegenüberstellung eine plausible Erklärung für die Bevorzugung der Meilerkohle für bestimmte Zwecke.

Juon (Stahl und Eisen, 21, 1904) gibt dagegen folgende Zusammensetzung von Holzkohlen an, gewonnen in Öfen mit Luftzutritt ins Innere:

Sorte	C	H	O + N	Asche	Brennwert in Kalorien
	%	%	%	%	
Birkenholzkohle	75,04	3,49	19,83	0,9	6380
Fichtenholzkohle	75,38	4,14	17,17	1,24	6500
Tannenholzkohle	73,41	3,45	20,63	1,26	6210

Der Kohlenstoffgehalt der Holzkohle ist also der maßgebende Faktor für ihren Brennwert und das spez. Gewicht des einzelnen Holzkohlenstückes der Faktor für ihre Festigkeit bzw. Tragfähigkeit, wie sich aus der unten folgenden Tabelle ergibt.

Unter Zugrundelegung der Dulong'schen Formel:

$$h = 8100 C + 29000 (H - 1/8 O) + 2500 S - 600 W$$

berechnet sich der Heizwert

der Meilerholzkohle obiger Zusammensetzung = 7302 Kal.

„ Ofenholzkohle „ „ = 6798 „

„ Retortenholzkohle „ „ = 6548 „

Die drei Holzkohlesorten verhalten sich also in ihrem kalorimetrischen Effekt wie 100 : 93 : 90.

In bezug auf die hüttenmännische Beurteilung der Holzkohle spielt neben dem Aschegehalt, speziell auch einem Gehalt an Schwefel, Kieselsäure oder Phosphor der Kohlenstoffgehalt, das spez. Gewicht des einzelnen Holzkohlenstückes und die Widerstandsfähigkeit nach der Diagonale im Würfel die Hauptrolle.

Setzt man den Kohlenstoffgehalt, den Brennwert, das spez. Gewicht des porenfreien Holzkohlenpulvers, das spez. Gewicht des porösen, einzelnen Kohlenstückes, das Schüttgewicht von 1 cbm Holzkohlenstücken und die Widerstandsfähigkeit (nach der Diagonale im Würfel) von Tannenkohle = 1, so ergibt sich nach Juon (Stahl und Eisen 21, 1904) folgendes Bild:

Verhältnisse im	Holzkohle gewonnen in Öfen		
	aus Birke	aus Fichte	aus Tanne
Kohlenstoffgehalt	1,02	1,03	1
Brennwert	1,02	1,05	1
Spez. Gewicht des porenfreien Pulvers	1,06	1,01	1
Spez. Gewicht eines porenhaltigen, einzelnen Stückes	1,88	1,25	1
Spez. Gewicht eines Kubikmeters geschütteter Stücke	1,45	1,13	1
Widerstandsfähigkeit (nach der Diagonale im Würfel)	3,45	1,48	1

Zusammensetzung von Nadelholzkohle,
erhalten aus verschiedenen Verkohlungsapparaten.

Verkohlung, ausgeführt in	Prozentuale Zusammensetzung:				Maximale Temperatur, mit welcher die Verkohlung beendet wurde ° C.
	C	H	O u. N	Asche	
Meilern:					
Ostgotlandmeiler I . . .	90,6	2,9	5,6	0,9	} über 600
„ II . . .	89,0	2,6	7,4	1,0	
„ III . . .	88,9	3,3	6,6	1,2	
Värmlandmeiler	89,5	2,6	6,6	1,3	
Schwarten in Igesund . .	93,8	2,3	2,6	1,1	
Durchschnitt:	90,36	2,74	5,72	1,1	
Öfen mit Luftzutritt zum Inneren:					
Boxholmofen (siehe S. 117) .	82,0	3,5	14,0	0,5	350
Ljungbergska - Öfen (siehe S. 117)	82,7	4,0	12,7	0,6	350
Ottelinska-Öfen (siehe S. 117)	87,0	2,9	9,0	1,1	520
	83,5	3,2	12,2	1,1	480
	85,7	3,0	10,7	0,6	500
Durchschnitt:	84,18	3,32	11,72	0,78	
Retorten ohne Luftzutritt zum Inneren:					
Röhrenöfen (siehe S. 119) .	82,3	3,7	13,0	1,0	360
	80,8	4,1	14,2	0,9	360
Carboöfen (siehe S. 122) .	79,0	4,5	15,4	1,1	350
	81,2	4,1	13,7	1,0	350
	80,9	4,4	13,7	1,0	350
Gröndalöfen (siehe S. 136) .	82,1	4,1	13,0	0,8	340
	81,5	4,1	13,4	1,0	—
Durchschnitt:	81,15	4,24	13,64	0,97	

Korrespondierend mit diesen Eigenschaften (speziell dem spez. Gewicht des einzelnen Kohlenstückes und dessen Widerstandsfähigkeit) ist auch das Ausbringen an Metall, und zwar verhält sich dasselbe — bezogen auf die gleiche Volumeneinheit Holzkohle — wie 1,5 : 1,17 zwischen Birkenkohle und Fichtenkohle.

Die Holzkohle enthält den Kohlenstoff nach Juon in drei verschiedenen Formen:

1. als festen Kohlenstoff,
2. als flüchtigen Kohlenstoff und
3. als durch Absorption von Kohlenwasserstoffen beim Abkühlungsprozeß innerhalb der Kohlenwasserstoffatmosphäre erzeugten.

In bezug auf den festen Kohlenstoff sei bemerkt, daß man bisher noch keine Holzkohle, trotz Anwendung höchst erreichbarer Temperaturen, herstellen konnte, die nicht noch flüchtige Bestandteile, wenn auch in noch so geringer Menge, enthalten hätte. Es ist also zweifelhaft, ob die Holzkohle überhaupt den festen Kohlenstoff als elementaren enthält. Auf Grund dieses Verhaltens scheint es vielmehr, als ob die gargebrannte Holzkohle eine Kohlenwasserstoffverbindung darstellt.

Man kann daher nur von „flüchtigen Bestandteilen“ der Holzkohle sprechen, wenn man zu gleicher Zeit die Endtemperatur des Garbrennens, und diejenige angibt, auf welche sich die Flüchtigkeit bezieht.

Nachstehende Tabelle von Juon gibt hierüber eine übersichtliche Auskunft:

Gewichtsveränderungen bei Erhitzen von Holzkohlesorten
unter Luftabschluß:

+ = Zunahme } im Anfangsgewicht in Prozenten.
- = Abnahme }

Kohlensorte	Temperaturen nach Celsius:							
	+ 104	+ 155	+ 186	+ 284	+ 412	+ 500	+ 750	+ 1000
Birkenofenkohle . .	- 1,05	- 1,08	- 0,03	- 2,81	- 7,46	- 22,16	- 26,11	- 31,84
Fichtenofenkohle . .	- 1,08	- 0,10	+ 0,73	- 0,36	- 3,11	- 16,18	- 22,30	- 28,92
Tannenofenkohle . .	- 1,03	- 0,20	+ 0,86	- 2,90	- 8,35	- 27,30	- 31,16	- 34,46

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, beginnen die bedeutenderen Veränderungen in der Ofenkohle bei etwa 350° C.

Durch einen Erhitzungsversuch bei Luftabschluß ist man also imstande, sich direkte Aufklärung darüber zu geben, mit welcher Endtemperatur eine beliebige Sorte Holzkohle hergestellt worden ist.

Neuntes Kapitel.

Vorbereitung des Holzes für die Verkohlung.

Die Hauptarbeit der Zubereitung des Holzes für Verkohlungszwecke wird bereits im Walde, d. h. beim Fällen des Holzes, geleistet.

Das Fällen geschieht auf die mannigfaltigste Weise:

durch Einkerben (Stämmen),

durch Sägen (Abtrümmen),

Abgraben der Wurzeln (Ausroden),

auch durch Durchschneiden mit elektrisch glühend gemachten Drähten, durch Anbohren mit elektrisch getriebenen Bohrern, durch transportable Dampfsägen (Amerika) usw.

Schon auf S. 26 haben wir die Weiterbehandlung des geschlagenen Holzes, das Sortieren der Holzernte, den Transport des Holzes zur Abfuhrstelle, das Aufstapeln des Holzes an der Abfuhrstelle und endlich die verschiedenen Arten der Holzförderung vom Walde zur Fabrik kennen gelernt.

Für alle diese Zwecke gibt es keine einheitlichen Ausführungsformen — hierfür entscheidet der Landesbrauch, die lokalen Verhältnisse und die zur Verfügung stehenden Mittel in erster Linie.

Immer aber muß man bei der Auswahl des Anlageortes die Möglichkeit einer billigen und gleichmäßigen, möglichst nicht von Pferd und Wagen, von guten oder schlechten Wegen, vom Wetter usw. abhängigen Holzzufuhr im Auge behalten.

Was nun die Dimensionierung des für die Verkohlung bestimmten Holzes anbelangt, so hängt dieselbe in erster Linie von der Art des Verkohlungsapparates ab.

Verkohlungsapparate für große Holzchargen vertragen infolge der mehrtägigen Destillationszeit größere Dimensionen, zumal wenn, wie bei einigen Öfen, ein teilweiser Luftzutritt in die Apparate stattfindet.

So brennen in den amerikanischen Öfen (siehe S. 113) noch Stämme von 400 mm vollkommen durch. Alle kleineren Verkohlungsapparate mit kürzeren Destillationszeiten, speziell alle Retorten sind auf kleinere Durchmesser des Holzes angewiesen, wenn man eine angemessene Destillationszeit innehalten will.

Man spaltet deshalb Holz über 300 mm im Durchmesser (sog. zweiklüftiges) mindestens einmal und solches von noch grösserem Durchmesser (sog. dreiklüftiges) drei- bis viermal, weil der Durchmesser des Holzes nicht nur proportional der Destillationszeit ist, sondern auch auf die Ausbeute Einfluß hat. So erforderte Ahornholz nach den Beobachtungen des Verfassers in einer amerikanischen Fabrik, welche mit liegenden Wagenretorten (S 129 dieses Buches) von 25 cm Füllung arbeitete, 20 Stunden Verkohlungszeit bei 150—200 mm Durchmesser, dagegen 36 Stunden bei 300 mm Durchmesser des Holzes.

Als Durchmesser der auf dem Wege der Spaltung erhaltenen Holzscheite überschreitet man deshalb 175 mm ungern, und zwar nicht allein aus Rücksicht auf eine gute Durchkohlung des Holzes, sondern auch wegen Erreichung einer kürzeren Trockenzeit des frischen Holzes und wegen der Festigkeit und Größe der fertigen Holzkohle. Je größer die Dicken-dimension des zu verkohlenden Holzes ist, desto länger dauert die Trocken- und die Destillationszeit, und um so mehr neigt die daraus entstandene Holzkohle beim Transport zum Zerfall.

Holzverkohlungsanlagen, welche mit kleinen Holzfüllungen arbeiten, z. B. mit stehenden Retorten von 4—5 cm Fassung oder liegenden Retorten von 1,5 cm Fassung, müssen mit der Dickendimension noch unter die oben erwähnte Zahl herabgehen und arbeiten mit Scheiten, Rundholz, Knüppeln usw. von 50—150 mm Durchmesser.

Speziell Frankreich verkohlt Rundholz und Zweige von geringem Durchmesser in stehenden Retorten in großer Menge und produziert dadurch eine außerordentlich haltbare, wenig zum Zerfall neigende Kohle.

Kurz, die Forstverwaltungen werden sich fast immer in der Formgebung des für die Verkohlung bestimmten Holzes, sowohl in bezug auf den Dickendurchmesser als auch in bezug auf die Länge der einzelnen Holzscheite, möglichst den Gebräuchen und Erfordernissen der lokalen Industrie anpassen.

Der Holzkäufer hat ein Interesse daran, möglichst große und glatte Kloben zu kaufen, denn dadurch gewinnt der Derbgehalt eines Waldraum-meters bedeutend. Auf der anderen Seite bedürfen die großen Kloben des Nachspaltens auf dem Fabrikhof, so daß man auf der einen Seite an Holz-masse gewinnt, auf der anderen aber Unkosten hat. Immerhin bringt der Kauf von glattem, großklobigem Holz Vorteil.

Ist der Verkäufer und Käufer eine und dieselbe Person, so wird natürlich schon bei der Spaltung des Holzes im Walde nach dem Fällen auf die richtige Dimensionierung Rücksicht genommen, denn Holz ist eine schwer zu hantierende Substanz, deren doppelte Bewegung infolge des großen Volumens und der unhandlichen Form bedeutende Kosten mit-sichbringt.

Das vom Walde zum Fabrikhof angelieferte Holz muß also in manchen Fällen in zweierlei Hinsicht einer Bearbeitung unterzogen werden.

Es muß ihm

1. die richtige für die Verkohlung gewünschte Dimension gegeben und alle sparrigen Holzteile entfernt werden, die der Lagerung und Verkohlung hinderlich sind oder einer guten Ausnutzung des Verkohlungsraumes entgegenstehen.
2. der richtige Grad der Trockenheit gegeben werden.

Die zu 1 gehörenden, am häufigsten zur Ausführung kommenden Arbeiten bestehen in dem Behauen der Holzscheite, also in dem Entfernen hervorstehender Äste, Zacken usw., um eine dichtere Schichtung, also eine größere Ausnutzung von Terrain und Verkohlungsapparaten herbeizuführen und dem Nachspalten des dreiklüftigen Holzes oder ähnlichen Kloben.

Mit dieser Arbeit verbindet man häufig eine grobe Entfernung der Rindensubstanz, wenn man nicht vorzieht, die Rinde, wie z. B. manchmal bei Birke, ganz zu entfernen.

Die abgeschälte Rinde in Verbindung mit den sonstigen Abfällen dient dann als Brennmaterial.

Dem Behauen folgt die richtige Dimensionierung der Stärke des Holzes, falls diese noch nicht im Walde vorgenommen ist.

Bei Anwendung von Verkohlungsapparaten für kleine Holzfüllungen (bis 5 rm) wird man wohl immer die großen Scheite nachspalten müssen. Kommt auch eine Korrektur der Längendimensionen in Frage, so geht diese der Dickendimensionierung voraus, und geschieht das Zerschneiden auf die gewünschte Länge mittels Kreissägen. Dann erst folgt die Spaltung des Holzes.

Während man nun zur Spaltung des Holzes im Walde sich fast immer des mit der Hand geführten Holz- oder Eisenkeiles bedient, sollte das Nachspalten, wenn erforderlich, in der Fabrik mit einem mechanisch angetriebenen Stahlkeil geschehen.

Zwischen zwei eisernen Säulen (siehe Fig. 3) liegt eine Welle mit Kurbel oder Exzenter, welche mit Hilfe einer Führungsstange einen Stahl-

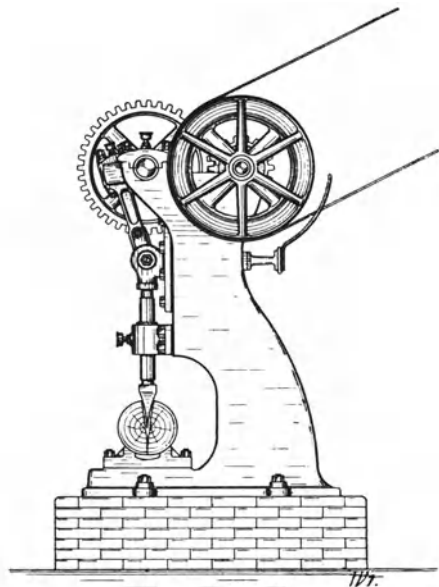


Fig. 3. Maschine zum mechanischen Spalten von Scheitholz usw.

keil hebt und senkt, wobei der Hub reguliert werden kann. Das zu spaltende Scheit wird nun auf zwei entsprechend hohe Führungsleisten gelegt, so daß der relativ flache Keil beim Niedergehen das untergelegte Scheit in der Faserrichtung spaltet. Mit einem Keil dieser Art und einem Mann Bedienung kann man, wenn das Holz durch andere Kräfte zu- und abgeführt wird, pro Tag (10 Stunden) bequem 60—70 rm Holz von 0,5 m Länge spalten.

Dieses Zerschneiden und Spalten des Holzes wird vielfach in den französischen Fabriken ausgeführt, und zwar aus Rücksicht auf die Ansprüche an die Holzkohlequalität und -form.

Bei einer französischen Anlage zur Verarbeitung von täglich 120 rm Scheitholz sind 3—4 Mann tätig, um das Holz vom Lagerplatz in die Sägerei zu schaffen, 4 Mann sind an 2 Kreissägen und 2 Spaltkeilen beschäftigt und 4 Mann schichten das Holz in die Retorten, welche meistens 4—5 rm fassen, stehende Form haben und ausziehbar sind.

Man sieht, daß das Nachschneiden und Nachspalten des Holzes eine mit viel Handarbeit verbundene und relativ sehr teure Nebenarbeit ist, zumal wenn man noch die Erzeugungskosten der zum Antrieb der Kreissägen und der Spaltkeile erforderlichen, durchaus nicht unbedeutenden Kraft berücksichtigt.

In Ländern mit hohen Lohnsätzen, wie z. B. in den Vereinigten Staaten, ist eine solche Vorbereitung des Holzes unmöglich. Man findet denn auch in diesen Ländern das Bestreben, nur solche Verkohlungsapparate anzuwenden, deren Destillationszeit und deren Holzkohlequalität nicht so sehr von den Dimensionen des Holzes abhängig sind.

Verkohlungsapparate dieser Art sind die großen amerikanischen und schwedischen Öfen — mit oder ohne Luftzutritt ins Innere — und vor allen Dingen auch die Großraumretorten.

Es sei auch gesagt, daß die oben geschilderte, penible Zubereitung des Holzes vor der Verkohlung fast nur in Frankreich üblich ist und dies wohl, wie schon oben ausgeführt ist, in Rücksicht auf die daselbst geforderte besondere Güte und Form der Holzkohle geschieht. Der Preis derselben muß dann auch die durch die Nebenarbeiten entstehenden erheblichen Kosten decken.

Diese Nachbearbeitung ist bei Wurzelholz immer erforderlich. Dasselbe wird infolge der Schwierigkeit, welche es dem Zerspalten entgegenstellt, im Walde durch Sprengen mittels Pulver fast nur so weit zerkleinert, als dies zur Volumbestimmung nötig ist. Das eigentliche Zerkleinern findet immer erst auf der Fabrik statt.

Bei dieser Holzart beginnt man mit dem Spalten durch den mechanisch geführten Keil, wobei man oft Spint und Kern trennt, und schneidet dann erst mit der Kreissäge, falls dies überhaupt notwendig ist.

Aufgabe einer jeden Holzverkohlungsanlage ist es, jede doppelte Bewegung des Holzes, jede nachträgliche Bearbeitung desselben, wenn irgend möglich, zu vermeiden, wie überhaupt die Manipulationen mit dem Holz auf ein Minimum zu beschränken, denn hierdurch entstehen immer bedeutende Mehrausgaben für Arbeitslöhne.

Das Ideal einer einfachen Manipulation mit dem Holz sah Verfasser in einer großen, amerikanischen Fabrik, welche mit den auf S. 113 beschriebenen Öfen arbeitete. Diese Fabrik verarbeitete täglich 1000 rm Holz und hatte hierfür nicht mehr wie 50 Arbeiter, von denen nur 30 mit den Holzarbeiten beschäftigt wurden. Das Holz kam jeden Tag in Scheiten und Stämmen von 200—400 mm Durchmesser in einem Eisenbahnzug von 20 Wagen aus dem Walde. Der Holzzug fuhr direkt über eine Brücke, welche sich längs der Öfen hinzog, und ohne jede Umladung wurde das Holz direkt vom Waggon in die Öfen gestürzt.

Dieses Beispiel — verglichen mit dem oben für das Zerschneiden und Spalten von 120 rm Holz gegebenen — zeigt den enormen Unterschied in bezug auf die Anzahl der Arbeitskräfte bei einer mehr oder weniger einfachen Behandlung des Holzes vor der Verkohlungsanlage.

Je kleiner die Verkohlungsapparate, je größer ist deren Anzahl für eine bestimmte Leistung, je kleiner müssen die Holzdimensionen sein und um so größer sind Anlagekapital und vor allen Dingen Betriebskosten.

Die heutige Zeit wendet sich deshalb den Verkohlungsapparaten mit großen Füllungen zu, die an die Holzdimensionen geringere Ansprüche stellen, deren Anlagekosten verhältnismäßig niedriger sind und deren Wartung nur einen Bruchteil der Löhne kostet, welche kleine Verkohlungsapparate bedingen.

Moderne Anlagen vermeiden also jedwede Nachbehandlung des aus dem Forstbetriebe kommenden Holzes, soweit nicht besondere Fälle dies erfordern.

Trocknung des Holzes. — Ebenso wichtig als die richtige Dimensionierung des Holzes ist aber der zweite Teil der Behandlung des Holzes vor der Verkohlungsanlage — nämlich das Vortrocknen.

Auf S. 20 wurde schon dargelegt, daß das Holz nach dem Fällen einen Wassergehalt von 40—50 % zeigt.

Der Wassergehalt des zu verkohlenden Holzes spielt nun eine sehr wichtige Rolle, wie dies an gleicher Stelle dargetan ist.

Wasser hat eine sehr hohe Verdampfungswärme, und da das im Holz im Überschuß enthaltene Wasser sowohl bei der Verkohlungsanlage als auch bei der darauf folgenden Destillation des Holzessigs und endlich beim Eindampfen der Calciumacetatlösungen verdampft werden muß, so bedeutet ein Überschuß im Wassergehalt des Holzes stets einen vermehrten Brennstoffverbrauch der Anlage.

Nehmen wir z. B. den Gesamtbrennmaterialverbrauch zur Destillation von 100 kg lufttrockenem Holz von 20% H_2O -Gehalt = 80 kg Holz von 100% und für die Aufarbeitung der Destillate mit 25 kg Steinkohle an, und vergleichen wir mit dieser Zahl den Brennmaterialverbrauch eines Holzes mit 40% H_2O -Gehalt, so ergibt sich, daß zur Herstellung von 100 kg Holz von 20% H_2O -Gehalt aus Holz von 40% H_2O -Gehalt.

$$60 : 100 = 80 : x,$$

$$x = \frac{100 \cdot 80}{60} = 133 \text{ kg}$$

von 40% entwässert und daraus $133 - 100 = 33$ kg Wasser verdampft werden müssen, welche $\frac{33}{7} = 4,71$ kg Steinkohle, im Falle einer siebenfachen Verdampfung, benötigen.

Der Brennmaterialverbrauch muß sich also bei Anwendung von Holz mit 40% H_2O gegenüber Holz mit 20% H_2O um mindestens

$$25 : 4,71 = 100 : x,$$

$$x = 18,84\%$$

erhöhen.

Diese Zahl allein beweist schon die Wichtigkeit der Innehaltung eines normalen Wassergehaltes in dem zum Verkohlen bestimmten Holze.

Ein annormal wasserhaltiges Holz hat aber noch weitere, sehr schädliche Einflüsse auf die gesamte Rentabilität einer Verkohlungsanlage.

Da ist zunächst eine bedeutende Verminderung der Produktion zu konstatieren. Die gegebenen Heizflächen, speziell der Verkohlungsapparate, lassen entsprechend der Temperaturdifferenz und dem Transmissionskoeffizienten zwischen Heizmittel und den die Wärme übertragenden Heizflächen nur einen ganz bestimmten Wärmedurchgang zu dem zu verkohlenden Holze zu.

Muß nun diese bei gegebenen Heizflächen und Temperaturdifferenzen vorhandene Menge der übertragbaren Wärme teilweise zum Verdampfen des Wassers benutzt werden, so ist klar, daß die Leistung des Verkohlungsapparates um diese verlangte Mehrleistung zurückgehen muß.

Tatsächlich hat nun auch ein hoher Wassergehalt des Holzes eine bedeutende Reduktion der Leistungsfähigkeit eines Werkes zur Folge.

So konnte z. B. eine Anlage mit liegenden Retorten bei Anwendung eines Holzes mit 20% H_2O -Gehalt pro Tag 45 t, bei Anwendung eines Holzes von 35–40% (und einer Lagerzeit desselben von 2 Monaten nach dem Fällen) dagegen nur 30 t Buchenholz verarbeiten.

Da nun auf die 30 t täglicher Verarbeitung die gleichen allgemeinen Kosten (Löhne, Aufsicht, Amortisation der Anlage, Verzinsung des Anlagekapitals) zu stehen kommen, so berechnet sich, daß ein hoher Wassergehalt des Holzes die Betriebskosten leicht um 50% vermehren kann.

Der schädliche Einfluß nassen Holzes geht aber noch weiter, und zwar erstreckt er sich bis auf die Ausbeuten, speziell auf die Ausbeute an essigsauerm Kalk.

Vom Verfasser vorgenommene Versuche, welche ihm von befreundeten Direktoren von Holzdestillationsanlagen bestätigt werden, zeigen, daß die Ausbeute an essigsauerm Kalk, berechnet auf 100 kg Holz von 100 %, umgekehrt proportional dem Wassergehalt des der Verkohlung dienenden Holzes ist.

Die Ausbeuten an Holzkohle, berechnet auf 100 kg angewandtes Holz von 100 %, sind weniger von einem höheren Wassergehalt des Holzes beeinflusst, während bei diesem die Ausbeuten an Methylalkohol eher steigen.

Essigsaurer Kalk ist aber heute ein sehr wichtiges Holzdestillat, und jede Reduktion der Ausbeute bildet einen für den Fabrikanten empfindlichen Verlust, der auch nicht durch eine geringe Mehrausbeute an Holzgeist ausgeglichen werden kann.

Erhöhung des Brennmaterialverbrauchs, verringerte Leistung einer Holzverkohlungsanlage, bedeutende Vermehrung der Betriebsunkosten, Verminderung der Ausbeute an essigsauerm Kalk sind die Begleiterscheinungen der Anwendung eines anormal wasserhaltigen Holzes.

Was versteht man unter einem Holz mit normalem Wassergehalt?

Es hat sich gezeigt, daß absolut trockenes Holz für die Verkohlung ebenso wenig geeignet ist wie ein zu nasses, indem ein solches Holz nicht eine allmählich vor sich gehende Zersetzung gestattet, sondern die Produkte der trockenen Destillation — zumal in großen Verkohlungsapparaten — spontan und oft explosionsartig in Mengen entwickelt, deren jede Kondensationsanlage spottet, welche im Rahmen zulässiger Kosten errichtet werden kann

Dieses plötzliche Auftreten von gewaltigen Gas- und Dampfmengen, bei Anwendung absolut trockenen Holzes, bringt allerhand Gefahren und Verluste mit sich, welche sich steigern, je größer der Inhalt des Verkohlungsapparates ist.

Wir werden noch sehen, daß solche Perioden der stürmischen Gas- und Dampfentwicklung bei großen Verkohlungsapparaten — selbst bei Anwendung von Holz mit normalem Wassergehalt — nicht ganz vermeidlich sind.

Weder nasses, noch zu trockenes Holz ist das brauchbare Material für die Zwecke der Verkohlung. Die brauchbare Qualität liegt in der Mitte dieser beiden und wird durch ein Holz repräsentiert, welches 15—20 % Wassergehalt zeigt.

Holz mit 20 % Wassergehalt nennen wir für mitteleuropäisches Klima „lufttrocken“. Der Begriff der „Lufttrockenheit“ ist schon oben gegeben und auch erwähnt, daß der damit ausgedrückte Wassergehalt dem örtlichen Klima entsprechend schwankt.

Lufttrockenes Holz mit 20% Wassergehalt kann man als solches von „normalem Wassergehalt“ bezeichnen, und man wird sich meistens mit diesem Grade der Trockenheit begnügen.

Der Wald liefert das Holz mit 40–50% Wassergehalt, gebraucht aber wird es mit 20% Wassergehalt.

Es ist also aus oben angeführten Gründen die erste Aufgabe einer jeden rationell betriebenen Holzdestillationsanlage, den Wassergehalt des frischen Holzes mit möglichst wenig Kosten auf 20% zu reduzieren.

Die Reduktion des Wassergehaltes von 40 auf 20% kann nur durch Wärmezufuhr auf dem Wege des Trocknens geschehen, und kann diese Trocknung 1. entweder langsam mit Hilfe atmosphärischer Luft und bei Lufttemperatur oder 2. schnell mit Hilfe von künstlicher Wärmezufuhr bei erhöhter Temperatur geschehen.

Da der erste Weg ein mindestens einjähriges Lagern des Holzes vor der Verarbeitung voraussetzt, so will es auf den ersten Blick erscheinen, als ob die schnelle, künstliche Trocknung (Weg 2) der langsamen, natürlichen vorzuziehen sein müsse.

Allein diese Entscheidung ist nicht leicht, und manch teure Trockenanlage zum künstlichen Trocknen von Verkohlungsholz ist hoffnungsreich errichtet und dann — um eine Erfahrung reicher, um Kapital ärmer — wieder niedergerissen worden, da sich die künstliche Trocknung teurer stellte als die natürliche.

Nur der Einzelfall und die genaue Prüfung der einzelnen Faktoren desselben kann entscheiden, ob der natürliche oder der künstliche Weg zu wählen ist.

Zahlen sind immer der beste Lehrmeister, und so soll versucht werden, die Kosten dieser beiden Trockenmethoden gegeneinander abzuwägen.

Die natürliche Trocknung des Holzes wird in der Weise ausgeführt, daß man das entsprechend geputzte und dimensionierte Holz entweder auf luftigem Schlage oder besser noch auf dem Fabrikterrain in Haufen schichtet, welche man durch unterlegte Scheite usw. gegen das Eindringen der Bodennässe schützt, und so plaziert, daß sie den hauptsächlichsten, ortsüblichen Winden den Durchzug gestatten.

Die Form dieser Haufen ist ungemein verschieden. Bald wird das Holz zu niedrigen Haufen von nur mehreren Metern Höhe geschichtet und dabei Längs- und Quergänge zwischen den einzelnen Haufen belassen, bald verzichtet man auf das mühevollen Aufbau kleiner, aber vieler, von Gängen kreuzweise durchzogener, mehr oder weniger hoher und breiter Stapel und errichtet wahre Giganten von Holzblöcken, welche 10–12 m hoch, ebenso breit und von beliebiger Länge sein können, wenn nur die Längsrichtung quer zur Hauptwindrichtung liegt.

Die Erfahrung hat eben gezeigt, daß man mit der relativen Größe der einzelnen Holzstapel und mit der Anzahl der Zwischengänge durchaus nicht so ängstlich zu sein braucht.

Alle diese Stapel haben aber eins gemeinsam: sie verursachen viel Arbeit zum Aufbauen, zumal bei Anwendung großer Höhendimensionen.

Um nun die Kosten des Aufstapelns des Holzes auf ein Minimum zu reduzieren, ist man gezwungen, mechanische Förderanlagen für den Holztransport auf diese Stapel anzuwenden, und je vollkommener diese Transportanlagen sind, je sicherer dieselben funktionieren, um so billiger stellen sich die Kosten der natürlichen Trocknung.

Der mechanische Transport des Scheitholzes ist aber gar nicht so einfach, zumal die auch sonst für ähnlichen Massentransport gebrauchten, kontinuierlich arbeitenden Werkzeuge für Horizontaltransport (Transportbänder, Schwebebahn) und für Höhentransport (Elevatoren) für die unregelmäßigen Holzscheite nur nach entsprechenden Modifikationen anwendbar sind.

Den Horizontaltransport des Holzes führt man fast immer in Wagen aus, die entweder durch Mensch oder Pferd oder durch irgend eine mechanische Kraft bewegt werden.

Kleine Anlagen bedienen sich der Arbeit des Menschen, mittlere der des Pferdes, und nur die größten greifen zur Lokomotive oder der Elektrizität zum Bewegen der Holzwagen in horizontaler Richtung.

Das Beladen der Wagen, der Transportbänder oder des Elevators geschieht aber immer von Menschenhand, denn für ein so unregelmässiges Material gibt es noch keine automatisch arbeitenden Lademaschinen.

Der Hochtransport des Holzes zum Aufbauen der Stapel geschieht in den meisten Fällen mit der Hand, trotzdem diese Arbeit recht mühsam ist, und trotzdem es gerade hierfür billig und sicher arbeitende Maschinen gibt.

Von diesen sind besonders 2 im Gebrauch, nämlich feststehende Elevatoren und bewegliche Aufzüge.

Handelt es sich um das Heben des Holzes an nur einer Stelle, so sind die stationären Elevatoren am Platze. Dieselben sind mit Tragarmen ausgestattet, auf welche durch Handarbeit ein oder mehrere Scheite gelegt werden. Oben angekommen wird die Ladung eines jeden Tragarmpaares von einem zweiten Arbeiter abgenommen. Der Elevator arbeitet also völlig kontinuierlich und ist z. B. angebracht zum Füllen grosser Verkohlungsöfen, also stationärer Verkohlungsapparate.

Für Zwecke der Holzstapelung, welche einen Wirkungskreis des Hebezeuges in der Längsrichtung erfordern, ist der Elevator weniger geeignet. Hierzu bedient man sich am besten eines längs des aufzubauenden Holzstapels beweglichen Aufzuges. Derselbe wird durch Fig. 4 wiedergegeben.

Vor dem Holzstapel entlang wird ein Geleis gelegt, und auf diesem das mit Rädern versehene Aufzugsgerüst bewegt. Dasselbe trägt oben

eine mittels Elektromotor oder auch per Hand bewegte Haspel, welche die mit Kette umschlungene Holzladung hochhebt. Oben angekommen wird das Bündel von entsprechend großen Wagen aufgenommen. Diese auf verlegbaren Geleisen (von Schmalspurprofil), welche nach Belieben auf dem Plateau des Holzstapels montiert werden können, nach jeder gewünschten Stelle befördert und hier entleert.

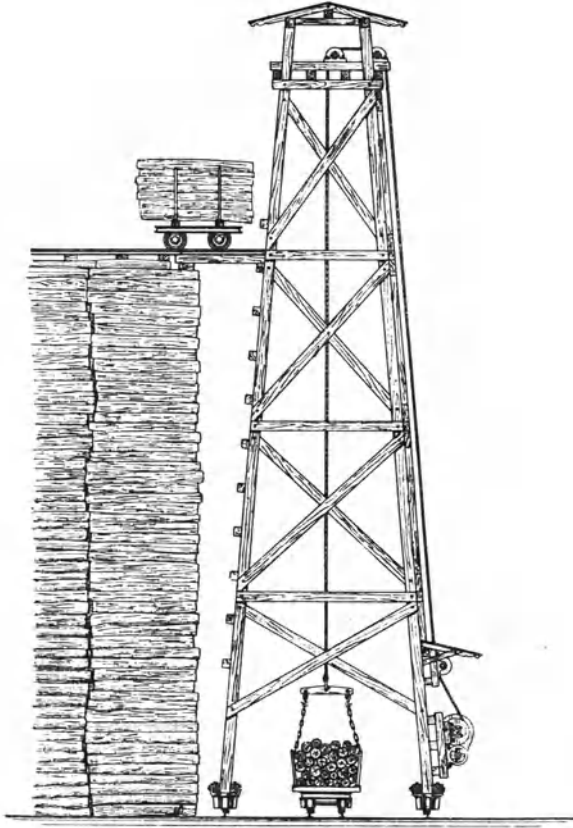


Fig. 4. Vorrichtung zum Heben bezw. Aufstapeln von Scheitholz.

Diese äusserst praktische Einrichtung, welche Verfasser bei einer französischen Firma zuerst sah, gestattet also eine leichte Beweglichkeit des Aufzuges in der Längsrichtung des Holzstapels und ein leichtes Hochwinden des Holzes in Bündeln oder auch in Wagen, welche mit Hilfe des auf das Plateau des Holzstapels gelegten Geleises alle Richtungen des Stapels bestreichen.

Man kann diese Einrichtung noch in mancherlei Richtung variieren, doch kann es nicht Zweck dieses Buches sein, alle die möglichen Variationen, die lokale Verhältnisse bedingen, aufzuzählen.

Die oben geschilderte Einrichtung besorgt das Aufbauen eines größeren Holzstapels glatt und praktisch.

Das Abbauen dieses Stapels geschieht in der Weise, daß man zunächst mit Hilfe des Aufzuges soweit abbaut, bis das Plâteau der abzubauenden Stelle die Gestalt einer schiefen Ebene bekommen hat. Dann verzichtet man auf den mechanischen Transport nach unten und benutzt dafür die Schwerkraft des Holzes selbst, der man durch lange, eiserne Stangen die nötige Anregung und Nachhilfe gibt.

Je nach Holzart, Dickendimension des Holzes, je nachdem es mit der Rinde in Scheiten oder in Knüppeln lagert, nach Lufttemperatur, Windrichtung, Windmenge, Anzahl der hellen, trockenen oder trüben, feuchten Tage muß das Holz bis zur Erreichung der Lufttrockenheit mindestens 1—2 Jahre lagern.

Die Kosten der natürlichen Trocknung des Holzes berechnen sich aus folgenden Leistungen:

- a) Verzinsung des zum Trocknen des Holzes erforderlichen Terrainwertes;
- b) Verzinsung des in der gestapelten Holzmasse angelegten Kapitals;
- c) Ausgaben für Löhne zum Aufbauen und Abbauen der Stapel;
- d) Betriebskosten und Amortisation des Hebezeuges.

Es sollen diese Kosten als Vergleich für eine Anlage, welche pro Tag 100 rm lufttrockenes Holz = 40 t verarbeitet, berechnet und angenommen werden, daß die Lagerzeit nur 1 Jahr beträgt und der Holzpreis = 5 M. pro Raummeter lufttrockenes Holz loco Fabrik.

100 rm Holzverarbeitung pro Tag repräsentieren eine Holzmasse von 36000 rm, welche bei 10 m Schichthöhe eine Fläche von ca. 4000 qm inkl. der Anfuhrwege usw. bedeckt.

Bei einem angenommenen Terrainpreis von 2 M. pro 1 qm repräsentiert diese Fläche unter obiger Annahme einen Schätzungswert von 10000 M., welche bei $4\frac{1}{2}\%$ iger Verzinsung eine jährliche Zinsenlast von 450 M. bedingen oder pro 1 rm = $\frac{450}{36000} = 0,012$ M.

Bei 5 M. Einkaufspreis pro Raummeter Holz entsprechen die jährlich zu verarbeitenden 36000 rm Holz einem Kapital von $36000 \cdot 5 = 180000$ M., welches bei $4\frac{1}{2}\%$ Verzinsung den Raummeter mit $\frac{8100}{36000} = 0,22$ M. belastet.

Rechnet man für die Stapelung von täglich (12 Stunden) 100 rm Holz 5 Mann Bedienung und den Lohnsatz pro 12stündiger Schicht mit 3 M., so betragen die Stapelkosten pro anno $360 \cdot 15$ oder pro 1 rm = $\frac{360 \cdot 15}{36000} = 0,15$ M.

Außerdem für die Betriebskosten und für die Amortisation des Hebezeuges noch 0,05 M. pro Raummeter, so betragen die Kosten der natürlichen unter obigen Annahmen (die von Fall zu Fall schwanken) und einer einjährigen Trockenzeit

0,012 M.	für Terrainzinsen,
0,220 „ „	Zinsen des Holzkapitals, wenn das Holz gegen Kasse gekauft wird,
0,15 „ „	Löhne,
0,05 „ „	Betriebskosten des Hebezeuges,
<hr/>	
= 0,43 M.	pro Raummeter Holz, natürlich getrocknet.

Gehen wir nun zu der künstlichen Trocknung des Holzes über.

Um 100 kg lufttrockenes Holz von 20 % H_2O -Gehalt zu erhalten, muß man 133 kg Holz von 40 % H_2O -Gehalt unter Verdampfung von 33 kg Wasser trocknen.

1 rm (= 400 kg) lufttrockenes Holz setzt also das Trocknen von 532 kg nasses Holz voraus unter Verdampfung von 132 kg Wasser.

Die künstliche Trocknung des Holzes wird nun so ausgeführt, daß man entweder heiße Feuergase oder auch warme Luft direkt auf das Holz einwirken läßt.

Man hat anfangs versucht, die von den Feuerungen der Retorten kommenden Rauchgase vor Eintritt in den Schornstein dadurch zum Vortrocknen des Holzes zu benutzen, daß man dieselben mit einem Ventilator ansaugte und dann durch Kanäle drückte, in welchen sich das Holz auf Wagen befand.

Diese Trocknung hat aber einen Übelstand, nämlich die große Feuersgefahr, welche mit der Einwirkung der noch relativ viel Sauerstoff enthaltenden Rauchgase von über 300° C. auf Holz verbunden ist.

Holz ist ein äußerst schwierig zu trocknendes Material, zumal wenn es in Stücken von so relativ starkem Durchmesser, wie Scheite oder Knüttel, zu trocknen ist.

Bei solcher Holzstärke und einem Wassergehalt von 40 % wäre ein Anbrennen nicht zu befürchten, wenn den Scheiten nicht auch Teile von sehr geringer Dicke anhafteten. An den Scheiten anhängende Splitter, dünne Ästchen usw. trocknen aber bei der Einwirkung der heißen Feuergase schnell aus und entzünden sich dann mit noch größerer Schnelligkeit.

Wie dem auch sein möge, so hat die Praxis ergeben, daß aus Gründen der Feuersgefahr eine Trocknung der Hölzer durch direkte Einwirkung von Fuchsgasen nicht statthaft ist. Die Trockentemperatur des Holzes muß so gehalten sein, daß eine Entzündung derselben, eingeleitet durch ins Brennen geratene Splitter usw., nicht vorkommen kann.

Zur Verhütung der Zündungsgefahr wurde versucht, die Feuergase nicht direkt auf das Holz wirken zu lassen, sondern die Wärme indirekt zu übertragen. Aber auch dadurch ward die Feuersgefahr nicht überwunden, sondern nur reduziert.

Außerdem bieten noch alle diejenigen Trockenmethoden, welche mit den Rauchgasen vor Eintritt in den Schornstein direkt oder indirekt trocknen, den großen Nachteil, daß der Schornsteinzug durch eine zu weit

getriebene- Abkühlung der Rauchgase leidet oder überhaupt, zumal bei schlechtem Wetter, ganz aufhört.

Es ist also eine künstliche Zuführung mittels eines Ventilators bei allen diesen Trockeneinrichtungen unerlässlich. Ventilatoren gebrauchen aber viel Kraft und Kraft ist immer teuer.

Dieser Punkt kommt weiter unten zur zahlenmäßigen Erledigung.

Die Trocknung des Holzes muß also bei einer Temperatur stattfinden, bei welcher eine Zündung desselben, auch nicht dünner Splitter, unmöglich ist. Die Grenze dieser Temperatur liegt bei 150°C .

Auch ein anderer, rein praktischer Grund läßt die Anwendung von hohen Trockentemperaturen nicht zu.

Legt man die Holzscheite parallel nebeneinander — wie sonst beim Schichten — so dauert die Trockenzeit ungemein lange. Zur Abkürzung derselben legt man die einzelnen Scheitschichten kreuzweise versetzt übereinander.

Dies erfordert nach dem Trockenprozeß ein Umladen und Parallelschichten der Scheite in die Verkohlungsapparate oder in die Chargier- vorrichtungen derselben. Wer soll aber wohl mit Scheiten von 150°C . hantieren?

Läßt man die Scheite abkühlen, so nehmen dieselben wieder schnell die Luftfeuchtigkeit auf. Es hat also keinen Zweck, bei einer höheren Temperatur zu trocknen, als derjenigen, die ein Hantieren mit Scheiten von dieser Temperatur gestattet.

Ein Trocknen bei hohen Temperaturen bedingt auch ein Aufreißen des Holzes und als weitere Folge eine minderwertigere Holzkohle.

Kurz, das Holz ist nur bei einer relativ niederen Temperatur zu trocknen, die natürlich auch eine längere Trockenzeit zur Folge hat.

In der Praxis hat sich eine Temperatur von 100°C . innerhalb des Trockenraumes als brauchbar erwiesen, und wird die Trocknung mit auf 100°C . oder darüber vorgewärmter Luft ausgeführt, welche durch den Trockenraum streicht.

Um nun die Kosten der natürlichen Trocknung mit denjenigen der künstlichen zu vergleichen, muß zunächst der Wärmearaufwand bestimmt werden, welcher für den Trockenprozeß erforderlich ist, wobei angenommen ist, daß die Wandungen der Trockenräume sich bereits im Wärmegleichgewicht befinden.

Dieser Wärmearaufwand setzt sich zusammen:

1. aus dem Anwärmen des Holzes auf die Endtemperatur von 100°C ., aus dem Anwärmen des im Holz enthaltenen Wassers auf 100°C ., aus dem Anwärmen der Wagen auf 100°C .;
2. aus der Verdampfung des aus dem Holz zu entfernenden Wassers;
3. aus den Wärmeverlusten, welche durch den Austritt der warmen Luft aus dem Trockenraum entstehen;

5. aus dem zum Antrieb eines Ventilators erforderlichen Wärmeaufwand;
6. aus den Strahlungsverlusten der Wandungen der Trockenanlage.

Beginnen wir mit der Berechnung der sub 1 genannten Wärmemengen und zwar für 532 kg nasses Holz von 40%, welches 400 kg lufttrockenes Holz von 20% Wassergehalt = 1 rm, liefern soll.

In 532 kg nassem Holz von 40% Wassergehalt sind:

320 kg Holzmasse, spez. Wärme = 0,6,

212 „ Wasser enthalten,

von denen 132 kg Wasser zu verdampfen sind. Das Holz soll auf Wagen von 6 rm Fassung, welche 1000 kg wiegen, getrocknet werden. 532 kg Holz entsprechen mithin $\frac{1000}{6} = 166$ kg Eisengewicht des Wagens.

Der Wärmeaufwand zur Erreichung der Endtemperatur des Trockenprozesses beträgt also:

$$\begin{aligned}
 320 \cdot (100 - 15) \cdot 0,6 &= 16320 \text{ Kal.}, \\
 212 \cdot (100 - 15) \cdot 1,0 &= 18020 \text{ „} \\
 166 \cdot (100 - 15) \cdot 0,114 &= 1600 \text{ „} \\
 &= \underline{\underline{35940 \text{ Kal.}}}
 \end{aligned}$$

Die Verdampfung der 132 kg Wasser erfordert $132 \cdot 530 = 69960$ Kal.

Es folgt nun die Berechnung der Wärmemengen, die mit der aus dem Trockenraum entweichenden Luft weggeführt werden.

Der Trockenprozeß des Holzes wird, wie oben schon erwähnt, so ausgeführt, daß man atmosphärische Luft mit Hilfe irgend eines Luftüberhitzers und irgend einer Wärmequelle auf 100° C. oder mehr erhitzt und dann über das Holz leitet, wobei die Luft ihre Wärme an das Holz abgibt, dabei die Trocknung vollzieht und darnach aus dem Trockenraum austritt.

Diese Austrittstemperatur der Luft und ihr Sättigungsgrad mit Wasserdampf (relative Feuchtigkeit) ist maßgebend für die abgeführten Wärmemengen.

Erfahrungsgemäß beträgt die Austrittstemperatur der Trockenluft bei einer Eintrittstemperatur von 100—110° C. nicht weniger als 60° C. und ihr Sättigungsgrad mit Wasserdampf = 25% relative Feuchtigkeit.

1 cbm dieser Luft muß also, wie sich aus den in jedem Lehrbuch der Physik befindlichen Gleichungen berechnen läßt,

1,004 kg trockene Luft

und 0,0328 „ Wasserdampf

enthalten.

Wird nun angenommen, daß die Luft mit 20° C. in den Trockenapparat eintritt und $\frac{3}{4}$ mit Wasserdampf gesättigt ist, so entsprechen diese 1,004 kg trockener Luft = 0,848 cbm trockener Luft von 20° C., $\frac{3}{4}$ gesättigt, worin 0,011 kg Wasserdampf enthalten sind.

Jeder aus dem Trockenapparat mit 60° C. und 25% relative Feuchtigkeit austretende Kubikmeter Luft führt nach oben $0,0328$ kg Wasserdampf ab, von denen $0,011$ kg von der in den Trockenprozeß eintretenden Luft abstammen. Um $0,0328 - 0,011 = 0,0218$ kg Wasser aus dem Holz zu verdampfen, sind daher

1,004 kg Luft von 60°
und $0,0328$ „ Wasserdampf

aus dem Apparat abzuführen. Daraus berechnet sich pro 132 kg Wasser = 532 kg nasses Holz von 40% H_2O -Gehalt = 400 kg = 1 rm luft-trockenes Holz

$$0,0218 : 1,004 = 132 : x$$

$$x = 6080 \text{ kg Luft}$$

$$0,0218 : 0,0328 = 132 : x$$

$$x = \text{ca. } 200 \text{ kg Wasserdampf.}$$

Bei einer spezifischen Wärme von $0,2375$ für Luft und $0,475$ für überhitzten Wasserdampf (der Wasserdampf der Luft befindet sich im überhitzten Zustande) berechnen sich die bei 132 kg Wasserverdampfung aus 532 kg nassem Holz aus dem Trockenapparat austretenden Wärmemengen zu:

$$6080 \cdot (60 - 20) \cdot 0,2375 = 57760 \text{ Kal.}$$

$$200 \cdot (60 - 20) \cdot 0,475 = 3800 \text{ „}$$

$$= 61560 \text{ Kal.}$$

Zur Berechnung des Gesamtwärmeaufwandes fehlt noch die Wärmemenge, welche zur Beschaffung der Antriebskraft des die Trockenluft bewegenden Ventilators, ohne welchen nicht gleichmäßig gearbeitet werden kann, nötig ist, und die Strahlungsverluste der gesamten Trockenanlage.

Nach oben erfordert 1 rm trockenes Holz = ca 6080 kg trockene Luft = $\frac{6030}{1,184} = 5135$ cbm Luft von 20° , $\frac{3}{4}$ gesättigt.

Eine Anlage zur Verarbeitung von 100 rm bedarf also pro Stunde bei 24 stündiger Trockenzeit $\frac{5135 \cdot 100}{24} = 21400$ cbm Luft pro Stunde = $\frac{21400}{3600} = \sim 6$ cbm Luft pro Sekunde.

Nach der Formel:
$$N = \frac{Q \cdot h}{75 \cdot r},$$

worin

Q = Luftmenge pro Sekunde,

h = Luftdruck in Millimeter Wassersäule,

r = Wirkungsgrad = $0,4$

bedeutet, benötigt der Ventilator für diese Leistung eine Kraft $N = \frac{6 \cdot 200}{75 \cdot 0,4} = \frac{1200}{30} = 40$ HP., welche ihrerseits bei 24 stündigem Betriebe = $40 \cdot 24 \cdot 16$ kg Dampf = 15360 kg Dampf erfordern.

Von diesen 15360 kg Dampf können aber durch Ausnutzung des Abdampfes der Antriebsmaschine des Ventilators mindestens 70 % zum Anwärmen der Luft nutzbar gemacht werden. Der Antrieb des Ventilators verbraucht deshalb nur $15360 - \frac{70 \cdot 15360}{100} = 4608$ kg Dampf $= \frac{4608}{7} = 659$ kg Steinkohle $= 659 \cdot 7000 = 4613000$ Kal. pro 100 rm oder $= \frac{4613000}{100} = 46130$ Kal. pro 1 rm für Krafterzeugung.

Der Wärmearaufwand der Trockenanlage infolge Strahlungsverlusten ist auch bedeutend.

Um Scheitholz von 150 mm starkem Durchmesser von 40 % Wassergehalt bei einer Trockentemperatur von 100° C. auf einen Wassergehalt von 20 % zu bringen, bedarf es erfahrungsgemäß einer Trockenzeit von 72 Stunden. Die Trockenanlage muß also die dreifache Menge des täglich zu verarbeitenden Quantums fassen können. Für jeden zu verarbeitenden Raummeter Holz muß also theoretisch ein Kammerraum von 3 cbm Inhalt vorhanden sein. Da der Inhalt eines Trockenraumes infolge der Lagerung des Holzes auf Wagen usw. nur zu ca. 60 % ausgenutzt wird, so erfordert 1 rm zu trocknendes Holz = 5 cbm Trockenraum, z. B. 5 m hoch, 2 m breit, 1,25 m lang. Werden die Stirnwände ganz vernachlässigt, weil diese für eine große Holzmenge gemeinsam sind, so verbleiben pro 1 rm = 7,5 qm Mauerwerk, welches Wärme durch Strahlung verliert.

Bei einer mittleren Lufttemperatur von 17° C. beträgt die Temperaturdifferenz zwischen dem Kammerinneren (100 %) und Luft = 83° C.

Da nun 1 qm Mauerwerk von 380 mm Stärke (1½ Stein) pro Stunde erfahrungsgemäß ca. 100 Kal. verliert, so betragen die Strahlungsverluste für 7,5 qm Mauerwerk pro 24 Stunden und 1 rm getrocknetes Holz = $7,5 \cdot 100 \cdot 24 = 11000$ Kal.

Der gesamte Wärmebedarf zum Trocknen von 532 kg Holz von 40 % Wassergehalt behufs Erreichung von 400 kg = 1 rm getrocknetes Holz von 20 % Wassergehalt berechnet sich aus den bisher ermittelten Zahlen wie folgt:

- | | |
|---|---------------|
| a) Anwärmen der 532 kg nasses Holz und des Wagens | = 35940 Kal. |
| b) Verdampfen der 132 kg Wasser | = 69960 „ |
| c) Die von der Abluft weggeführten Wärmemengen | = 61560 „ |
| d) Die zum Antrieb des Ventilators erforderlichen Wärmemengen | = 46130 „ |
| e) Die Strahlungsverluste des Mauerwerks der Trockenanlage | = 11000 „ |
| | <hr/> |
| | = 224590 Kal. |

Die in den Trockenprozeß eintretende Luft muß also pro 1 rm getrocknetes Holz 224590 Kal. zuführen, welche bei einer Ausnutzung von

Steinkohle zu 75⁰/₀ (5250 Kal. pro 1 kg) = $\frac{224590}{5250} = \sim 42,5$ kg Steinkohle erfordern.

Bei einem Preise von nur 12 M. pro Tonne Steinkohlen würden die Kosten des für 1 rm getrocknetes Holz erforderlichen Brennmaterials allein $\frac{42,5 \cdot 12}{1000} = 0,52$ M. betragen.

Diese Zahl deckt aber bei weitem noch nicht die Unkosten der künstlichen Trocknung des Holzes.

Die Trockenanlage, umfassend die Trockenkanäle, die Holzwagen, die Lufterhitzungsanlage, den Ventilator, die Dampfmaschine zum Antrieb desselben und zum Bewegen der Wagen, kostet pro getrockneten Raummeter mindestens 600 M. Dies macht bei 10⁰/₀ jährlicher Amortisation 0,20 M. pro getrockneten Raummeter. Rechnet man dazu noch die Löhne zu 0,15 M., so stellen sich die Trocknungskosten des künstlich getrockneten Raummeters Holz bei einem Kohlepreis von 12 M. pro Tonne von 7000 Kal. und einem Lohnsatz von 3 M. pro Schicht (12 Stunden) auf

0,52 M. für Brennmaterial,
0,20 „ „ Amortisation der Trockenanlage,
0,15 „ „ Löhne,
0,87 M. in Summa.

Stellen wir die unter obiger Annahme entstehenden Trocknungskosten auf natürlichem und künstlichem Wege — berechnet pro 1 rm getrocknetes Holz — einander gegenüber, so ergibt sich folgendes Bild:

	Natürliche Trocknung M.	Künstliche Trocknung M.
Amortisation des Terrains	0,012	—
Amortisation der Trockenanlage	—	0,20
4 ¹ / ₂ %ige Verzinsung des im Holzlager steckenden Kapitals	0,220	—
Ausgaben für Brennmaterial	0,050	0,52
Löhne	0,150	0,15
Summa:	0,432	0,87

Diese Gegenüberstellung zeigt wohl deutlich genug die Aussichten, welche die künstliche Trocknung des Holzes unter den Bedingungen des speziell berechneten Falles darbieten, und gibt sie ferner den Grund an, warum in der Praxis so viele Trockenanlagen, als unökonomisch arbeitend, wieder aufgegeben worden sind.

Nun läßt sich ja allerdings der für den Brennmaterialaufwand der künstlichen Trocknung berechnete Posten von 0,52 M. ganz erheblich dadurch reduzieren, daß man sich zur Vorwärmung der Luft kostenloser Wärmequellen bedient, die sich überaus reichhaltig in jeder Holzdestillation vorfinden.

Da sind zunächst pro 1 rm verarbeiteten Holzes $100 \cdot 21 = 2100$ kg Rauchgase vorhanden, welche beim Verbrennen von 100 kg Steinkohle unter Dampfkessel und Retorten pro 1 rm Holz entstehen, und die mit einer durchschnittlichen Temperatur von ca. 300° C. aus der Dampfkessel- feuerung (250° C.) und den Retortenfeuerungen (350° C.) austreten. Da man die Rauchgase bis auf 250° C. abkühlen kann, ohne den Schornsteinzug zu gefährden, so könnten also $2100 \cdot (300 - 250) \cdot 0,23 = 24150$ Kal. ohne große Schwierigkeit nutzbar gemacht werden.

Schwieriger schon stellt sich die Ausnutzung der in den glühenden Holzkohlen von 450° C. enthaltenen Wärme, welche bei 100 kg Holzkohle- ausbeute pro 1 rm Holz = $100 \cdot 450 \cdot 0,2$ (spez. Wärme der Holzkohle) = 9000 Kal. beträgt, und noch schwieriger endlich die Nutzbarmachung der latenten Wärme, welche in den aus Verkohlungsapparaten entweichenden und in den Kühlern abzukühlenden Gasen und Dämpfen enthalten ist, und die sich pro 1 rm Holz = 400 kg (Holzessig = Wasser, die Holzgase = Luft gerechnet) und bei einer mittleren Austrittstemperatur von 300° C. auf

200 kg Holzessig von 300° C. (überhitzt) =	$200(630 -$
$- 20 + 300 - 100) \cdot 0,475$	$\dots \dots \dots = 141000$ Kal.
100 kg Holzgase von 300° C. =	$100 \cdot (300 - 20) \cdot 0,23 = 6440$ „
	<u>$= 147440$ Kal.</u>

berechnet.

Diese Wärmemenge ist aber nur ausnutzbar, wenn man die Kühlung der Destillate der trockenen Destillation des Holzes mittels Luftkühlern ausgeführt, um welche die für den Trockenprozeß bestimmte Luft künstlich bewegt wird. Da die Kühlanlagen in Kupfer angefertigt werden und Luftkühler an Kühlfläche stets ein vielfaches von der der Wasserkühler haben müssen, so geht durch die wesentlich höheren Amortisationskosten der Luftkühlanlage der Effekt fast ganz wieder verloren, wie sich leicht berechnen läßt.

Im günstigsten Falle ständen also:

24150 Kal.	aus den Rauchgasen.
9000 „ „	der Holzkohle,
<u>147440 „ „</u>	den Retortendestillaten,

Summa: 179590 Kal. zur Vorwärmung der erforderlichen Trockenluft zur Verfügung, aber davon auch nur $\frac{1}{3}$ kostenlos.

Die künstliche Trocknung des Holzes ist also mit den kostenlosen Wärmequellen einer Holzdestillationsanlage unter normalen Bedingungen nicht ausführbar.

Also auch durch die raffiniertest ausgesuchte Wärmeökonomie kann man den Wert des Brennmaterialverbrauches für die künstliche Trocknung des Holzes — ohne dadurch die Amortisationskosten um einen ähnlichen Betrag zu erhöhen und dadurch andere Unkosten zu schaffen — niemals so weit herabdrücken, daß man von „kostenlosen Wärmequellen“ zur Erhitzung der Trockenluft sprechen könnte.

Ja, selbst wenn dies möglich wäre oder wenn absolut kostenloses Brennmaterial zur Verfügung stände — dieser Fall existiert in der Praxis wohl kaum —, so würde doch die künstliche Trocknung nur selten einen Vorteil bieten können, denn es zeigt die obige Zusammenstellung, daß die Kosten der $4\frac{1}{2}\%$ igen Verzinsung des in das für eine Jahresproduktion ausreichende Holzlager gesteckten Kapitals praktisch annähernd dieselben sind, als die 10% ige Amortisation des Anlagekapitals einer künstlichen Holztrockenanlage.

Ein Vergleich dieser beiden Zahlen hätte an und für sich schon genügt, die Frage der natürlichen, einjährigen oder künstlichen, dreitägigen Trocknung zu entscheiden.

Ändern sich die Vorbedingungen, muß z. B. das Holz $1\frac{1}{2}$ —2 Jahre dem natürlichen Trockenprozeß ausgesetzt werden, dann verbessern sich auch die Chancen der künstlichen Trocknung.

Wenn also das oben zusammengestellte Zahlenmaterial, welches auf Grund praktisch ermittelter Daten und mit Hilfe der für diese Vorgänge in Betracht kommenden physikalischen Gesetze berechnet ist, dazu beiträgt, die Existenzmöglichkeit von neu zu bauenden Trockenanlagen vor dem Bau zu prüfen, dann ist Verfasser überzeugt, in der Zukunft einer geringeren Zahl mit hoher Kapitalsanlage erbauter und wieder still gelegter Trockenanlagen zu begegnen.

Eine rationelle, künstliche Trocknung des Holzes unter bestimmten Bedingungen ist also möglich — die Chancen dafür sind aber nicht groß.

Man kann jedoch immerhin durch eine Vorwärmung des lufttrockenen Holzes vor dem Verkohlungsprozeß eine gewisse Brennmaterialersparnis erzielen. Wir haben gesehen, daß die Vorwärmung von 1 rm Holz auf 100°C . ca. $30000\text{ Kat.} = \frac{30000}{5000} = 6\text{ kg}$ Steinkohle bei 70% Nutzeffekt erfordert. Da nun 1 rm Holz für die Verkohlung ca. 20 — 30 kg Steinkohle neben den unkondensierbaren Gasen erfordert, so würde ein Vorwärmen bis 100°C . nicht allein 20% Ersparnis an Brennmaterialverbrauch der Retortenfeuerungen, sondern auch eine vergrößerte Leistungsfähigkeit der Anlage bedingen.

Die einfachste Vorwärmung besteht nun darin, daß man die Rauchgase der Retortenfeuerungen vor dem Eintritt in den Schornstein Kammern umspülen läßt, in denen das Holz lagert.

Eine direkte Einwirkung der Feuergase auf das Holz ist wegen der Feuersgefahr (siehe oben) nicht zulässig.

Sehen wir zu, ob die ausnutzbare Wärme der Rauchgase der Retortenfeuerungen für diesen Zweck genügt.

Die Rauchgase könnten mit ca. 340° C. der Holzvorwärmanlage zur Verfügung gestellt werden.

Da in 1 cbm Kohlensäure von 15° C. und bei 1 Atm. (1 cbm $CO_2 = 1,804$ kg) = 0,494 kg Kohlenstoff enthalten sind, so entsprechen 6,5% CO_2 in den Rauchgasen $0,065 \cdot 0,494 = 0,0320$ kg Kohlenstoff. 1 kg Steinkohle mit 76% Kohlenstoff muß also $\frac{0,760}{0,032} = 23,75$ cbm Rauchgase von 15° C. bei 1 Atm. liefern, 25 kg mithin = 693,75 cbm.

Die Menge der gleichfalls unter den Retorten verbrannten Holzgase beträgt pro 1 rm verkohlten Holzes nach S. 47 = 60 cbm, 60 $\cdot 3,765$ cbm = 226 cbm Verbrennungsgase.

In Summa können also bei einem normalen Brennmaterialverbrauch von 25 kg Steinkohle pro 400 kg = 1 rm lufttrockenen Holzes bei einer Abgangstemperatur der Rauchgase von 350° C. und einer spez. Wärme derselben von 0,314 pro 1 cbm ohne Gefährdung des Schornsteinzuges an kostenloser Wärme

$$693,75 + 226 \cdot (350 - 250) \cdot 0,314 = 28880 \text{ Kal.}$$

abgegeben werden.

Da die Vorwärmung ca. 30000 Kal. erfordert, so zeigt die Zusammenstellung, daß man mit den Abgasen von Retortenfeuerungen bei normalem Brennmaterialverbrauch niemals nasses Holz trocknen, wohl aber solches bis zu einem gewissen Grade und mit keinem großen Kostenaufwand vorwärmen und Hand in Hand damit etwas vortrocknen kann.

Dieses Vorwärmen ist aber auch nur dann wirklich kostenlos, wenn das Holz zum Zwecke des Vorwärmens nicht noch besonders transportiert werden muß.

Wendet man aber das Vorwärmen bei Verkohlungsapparaten an, welche beweglich sind, wie z. B. die stehenden Retorten, die schon vor dem Einsetzen in die Feuerstellen mit dem Holz beladen werden müssen, oder liegen Verkohlungsapparate vor, in denen man das Holz auf Wagen, wie auf S. 129 beschrieben, oder mittels Körbe nach S. 119 an und für sich in die Verkohlungsapparate einführt, dann findet kein besonderer Transport, kein besonderes Umpacken des Holzes statt und wird in diesem Falle durch das Vorwärmen nicht nur Brennmaterial erspart, sondern auch die Leistung der Anlage vermehrt.

Besonders gut läßt sich das Vorwärmen bei Verkohlungsapparaten nach dem Wagensystem ausführen, indem man vis-à-vis der großen, liegenden Retorte eine Kammer mauert, um welche man die Feuergase der

Retortenfeuerungen vor dem Eintritt in den Schornstein leitet, und in welcher man den zum Chargieren der Retorte bestimmten Wagenzug, beladen mit Holz, während der Destillationsdauer der Retorte plaziert. Es steht nichts im Wege, in das Innere des Vorwärmers, reguliert durch entsprechende Schieber, Luft durch natürlichen Zug nach Belieben eintreten zu lassen.

In der Patentliteratur, sowie in Broschüren usw. wird vielfach das Vortrocknen des Holzes mit den Abgasen der Feuerungen von Holzverkohlungsapparaten als eine wesentliche Verbesserung bei der Verkohlung des Holzes bezeichnet.

Vorstehende Zahlen beweisen aber, daß bei einem normalen Brennmaterialaufwand eine Trocknung des Holzes mit den Retortengasen einfach unmöglich ist, daß höchstens ein Vorwärmen desselben in Frage kommen kann.

Die Ausnutzung der Rauchgaswärme, soweit dies ohne Gefährdung des Schornsteinzuges möglich ist, und der Wärme der glühenden Holzkohlen kann höchstens eine Ersparnis von 30000 Kal. pro Raummeter bringen oder ca. 4,5% Gesamtbrennmaterialersparnis, wenn normalerweise bis zur Herstellung von Holzgeist und essigsauren Kalk pro 1 rm = 100 kg Steinkohle à 7000 Kal. = 700000 Kal. für das gesamte Brennmaterial verbraucht werden.

Diese Zahlen beweisen, daß diese mit so viel Aufhebens proklamierte Wärmeausnutzung gegenüber dem Gesamt-Brennmaterialverbrauch einer Holzdestillationsanlage keine bedeutende Rolle spielt.

Zehntes Kapitel.

Die Verkohlungsapparate und ihre Bauelemente.

I. Allgemeines.

Die äußeren Erscheinungen, welche sich bei der Verkohlung des Holzes beobachten lassen, sind schon im 3. Kap. erörtert worden.

Daselbst wurde gezeigt, daß die Verkohlung des Holzes in vier verschiedenen Perioden verläuft:

1. der Periode der durch äußere Wärmezufuhr bewirkten Verdampfung des im Holz enthaltenen Wassers, fast ohne Gasbildung und bei einer Temperatur von ca. 170° C. verlaufend,
2. der Periode der Temperatursteigerung von ca. 170 auf 270° C. durch äußere Wärmezufuhr unter Entwicklung von Holzessigdämpfen, wenig Teerdämpfen und fast nur sauerstoffhaltigen Gasen (CO_2 und CO),
3. der Periode der exothermisch verlaufenden „Selbstverkohlung“, welche eintritt, wenn Holz auf 270—280° C. erhitzt ist, welche keiner äußeren Wärmezufuhr bedarf, in welcher die Gase aus Kohlenwasserstoffen bestehen, und in der die Hauptmenge des Teeres sowie des Holzgeistes gebildet wird,
4. der Periode des Nachkohlens oder des Garbrennens der Holzkohle, verbunden mit Absorption der Kohlenwasserstoffe durch die Kohle zu festem Kohlenstoff.

Zur Einleitung der ersten Periode und zur Beendigung der zweiten Periode ist die Zufuhr von Wärme eine unerlässliche Bedingung, und muß deshalb jeder Verkohlungsapparat mit einer leicht zu regulierenden Einrichtung zur Wärmezufuhr ausgestattet sein.

Gelingt es nun, dieselbe ganz regelmäßig zu gestalten, so daß jedes einzelne Teilchen im Verkohlungsraume zu gleicher Zeit die gleiche Wärmemenge empfängt, dann entweicht zunächst nur Wasser aus dem Holz. Solange das Holz aber noch wasserhaltig ist, herrscht im Verkohlungsraum eine relativ niedere Temperatur, bei welcher der Verkohlungsprozeß noch nicht einsetzt.

Erst wenn die Hauptmenge des Wassers verdampft ist, steigert sich die Temperatur und Hand in Hand damit die eigentliche Zersetzung des Holzes. Diese setzt bei einer Temperatur des zu verkohlenden Holzes

von ca. 280 ° C. mit besonderer Intensität ein und unter Entwicklung bedeutender Mengen an Holzdestillationsprodukten (kohlenwasserstoffreichen Holzgasen, Holzessigdämpfen, Teerdämpfen) auch wenn keine weitere Wärmezufuhr stattfindet.

Nach Beendigung dieser Reaktion tritt der Verkohlungsprozeß wieder in ein ruhigeres Stadium ein, in welchem die Destillate ihrer Menge nach pro Zeiteinheit gleichmäßiger auftreten, ohne daß aber der Gasstrom sich verringerte.

Es ist klar, daß das Auftreten dieser stürmischen Reaktion bei der Konstruktion des Verkohlungsapparates und speziell der Kondensationsanlagen Berücksichtigung finden muß.

Der Übergang des getrockneten und auf ca. 280 ° C. erhitzten Holzes in Holzkohle und Gas, sowie in dampfförmige Destillationsprodukte, tritt aber nur partiell auf, denn es gelingt bei Anwendung von Verkohlungsapparaten industrieller Größe in der Regel nicht, den Verkohlungsprozeß so gleichmäßig zu leiten, daß erst die gesammte Menge des Holzes entwässert und dann das absolut trockene Holz in die Verkohlungsreaktion eintreten würde.

Je nach der Entfernung der einzelnen Holzstücke von der Wärmezufuhrstelle, je nachdem sie in der hauptsächlichsten Richtung des Gasstromes liegen oder nicht, befinden sich dieselben je nach ihrer örtlichen Lage in verschiedenen Stadien — und je mehr es gelingt, wasserhaltige Holzpartien gleichmäßig verteilt im Verkohlungsraum zu erhalten, desto ruhiger gestaltet sich die Operation, denn der Wassergehalt des Holzes ist der Regulator für die Intensität des Eintretens der Verkohlungsreaktion.

An jedem Verkohlungsapparat unterscheidet man drei Hauptteile:

1. den Behälter zur Aufnahme des Holzes mit den Einrichtungen zum Füllen und Entleeren,
2. die Einrichtungen zur Zufuhr der Wärme und Ableitung der Rauchgase;
3. die Einrichtungen zur Ableitung der Destillationsprodukte.

Je nach Auswahl und Konstruktion dieser äußerst modifikationsfähigen Teile kann man die verschiedenartigsten Verkohlungsapparate zusammensetzen, und in der Tat finden sich davon in der technischen und in der Patentliteratur eine Unzahl verzeichnet.

Es soll nun aber nicht der Zweck dieses Buches sein, alle vorgeschlagenen Konstruktionen wiederzugeben, sondern es sollen nur diejenigen Berücksichtigung finden, welche die Nebenprodukte gewinnen lassen, und von diesen wiederum nur solche, die der Verfasser auf seinen Reisen in Europa und den Vereinigten Staaten von Nordamerika im praktischen Betriebe gesehen hat, oder von welchen ihm diesbezügliche authentische Nachrichten vorliegen.

Bei Innehaltung dieses Grundsatzes reduziert sich die Anzahl der Typen ganz bedeutend, und nachstehend soll versucht werden, die heute im Gebrauch befindlichen Verkohlungsapparate, in ein System geordnet, vorzuführen, nachdem erst die 3 Hauptteile eines Verkohlungsapparates vom allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet worden sind.

Der am meisten ins Auge fallende Teil eines jeden Verkohlungsapparates wird durch den Behälter zur Aufnahme des Holzes gebildet. Das Baumaterial und die zulässigen Dimensionen dieser Behälter sind die zunächst zu entscheidenden Fragen.

II. Baumaterial der Verkohlungsapparate.

Als Baumaterial für Verkohlungsapparate kommen nur zwei Materialien in Frage, nämlich Mauerwerk, hergestellt aus mehr oder weniger feuerfesten Steinen, oder Schmiedeeisen und endlich, aber nur selten, Schmiedeeisen mit Mauerwerk ausgekleidet.

Feuerfeste Steine als Baumaterial für Verkohlungsapparate bedingen durch unvermeidliche Sprünge und Risse im Mauerwerk stets mehr oder weniger große Verluste an Destillationsprodukten, und man wird deshalb dieses relativ billige Material nur dann anwenden, wenn die Gewinnung der Holzkohle als Hauptsache und die Gewinnung der Destillate als Nebensache betrachtet wird. Mauerwerk als Baumaterial für Verkohlungsapparate schließt ferner die Wärmezufuhr durch die Wände des Verkohlungsbehälters so gut wie aus und bedingt entweder die Anwendung von Feuergasen als direkten Wärmeträger oder besser ins Apparatinere eingebaute Heizsysteme aus Eisen, in welchen Feuergase zirkulieren, ohne mit dem Holz in Berührung zu kommen.

Während nun die letztere Art von gemauerten Verkohlungsapparaten einen Luftzutritt zum Holz durch die indirekte Beheizung mit Feuergasen vermeidet und damit auch ein teilweises Verbrennen von Nebenprodukten, so leiden doch diese Apparate an dem Übelstand, daß das umfassende Mauerwerk Risse und Sprünge bekommt und dadurch Destillate verliert. Diesen Verlusten kann man durch Absaugen wohl abhelfen, wie z. B. bei den amerikanischen Öfen (S. 113), doch saugt man dann durch die Risse und Sprünge Luft ein, und es treten Verluste durch Verbrennen von Holz, Holzkohle oder Destillationsprodukten auf.

Mauerwerk als Wandung für Verkohlungsbehälter bedingt also unter allen Umständen Verluste an Produkten, und aus diesem Grunde konstruiert man moderne Verkohlungsbehälter — selbst bei größten Dimensionen (400 cm Füllung) — nur noch in Schmiedeeisen oder benutzt dieses wenigstens als abschließenden Mantel für das Mauerwerk.

Schmiedeeisen hat sich als ein recht brauchbares Material zum Bau von Holzverkohlungsapparaten erwiesen, wenn nur eine gute Blechqualität

gewählt wird, und die Einmauerung eine solche ist, daß das Blech nicht von Stichflammen getroffen wird, eine gleichmäßige Erhitzung bei möglichst geringer Temperaturdifferenz erfolgt, und dem Apparat die Möglichkeit zur unbehinderten Ausdehnung gegeben ist.

Wie schon des öfteren hervorgehoben wurde, genügt bei der Verkohlung des Holzes eine Innentemperatur von 400° C. Je größer nun die Heizfläche eines Verkohlungsapparates ist, um so geringer braucht die Temperaturdifferenz außerhalb der schmiedeeisernen Wandung, der Wandung selbst und dem Innern des Verkohlungsapparates zu sein, um eine bestimmte Wärmemenge von außen nach innen zu führen. Man hat es also durch die Auswahl der Größe der Heizfläche in der Hand, mit höheren oder niederen Außentemperaturen zu arbeiten. Man sorgt deshalb zur Schonung des Bleches und zur Erzielung einer möglichst langen Lebensdauer desselben bei der Konstruktion der Apparate für möglichst große Heizflächen. Diese bedingen relativ geringe Temperaturen der die Wärme zuführenden Feuergase und der die Wärme im Apparatinneren übertragenden Bleche. Da nun kleine Heizflächen zur Erreichung einer bestimmten Leistung hohe Temperaturen der die Wärme übertragenden Heizflächen erfordern, so folgt weiter, daß unter diesen Bedingungen die fertigen, den Verkohlungsapparat verlassenden Destillate an diesen überhitzten Heizflächen sekundären, verlustbringenden Zersetzungen unterliegen müssen.

Unter Berücksichtigung obengenannter Faktoren gebaute, schmiedeeiserne Verkohlungsapparate haben also nur Temperaturen auszuhalten, welchen gutes Kesselblech auch auf die Dauer recht gut widersteht.

Die Haltbarkeit solcher Apparate läßt nichts zu wünschen übrig, so daß ihre Unterhaltungskosten bei sachgemäßer Bauart kaum teurer werden als diejenigen von Verkohlungsapparaten aus Mauerwerk, welches ständiger Reparatur bedarf.

III. Dimensionen und Leistungen der Verkohlungsapparate.

Die zur Anwendung kommenden Größenverhältnisse der schmiedeeisernen oder gemauerten Verkohlungsbehälter sind ungemein verschieden, wie schon daraus hervorgeht, daß sich moderne Verkohlungsapparate von 1,5—400 rm Füllung im praktischen Betriebe befinden.

Früher waren schon Verkohlungsapparate mit großem Füllungsraum in Anwendung, wie es die Konstruktionen von Schwartz, Reichenbach und Hessel beweisen. Dieselben konnten sich aber nicht halten, weil man damals wahrscheinlich noch nicht die nötige Erfahrung besaß, die zur Führung von Verkohlungsapparaten mit großen Füllmengen wegen Eintritt

der stürmischen Periode unentbehrlich sind, und wohl auch nicht Geduld genug gehabt haben mag, um sich diese anzueignen.

Wie dem auch sei, man verkohlte bis vor nicht langer Zeit fast immer nur mit kleinen Füllungen, und erst in der neueren Zeit ist man — angeregt durch die diesbezüglichen Fortschritte in Amerika und Schweden — mehr und mehr zu Verkohlungsapparaten mit großen Füllungen übergegangen.

Es herrschte die Meinung vor, daß die Wärmeübertragung bei Verkohlungsapparaten mit Wärmezufuhr durch Metallwände nicht mehr gelingen könne oder wenigstens nicht in einer angemessenen Zeit, wenn der Durchmesser des Apparates eine Maximalgrenze überschreite.

Dementgegen bewiesen dann die Verkohlungsöfen allergrößter Dimension, welche mit direkter Wärmeübertragung durch Feuergase arbeiten, daß man bei der Verkohlung des Holzes nicht an die indirekte Wärmeübertragung durch Metallwände gebunden ist, sondern daß auch entsprechend überhitzte Gase — seien es Feuergase oder die bei der Destillation selbst gebildeten Gase und Dämpfe — die Rolle des Wärmeüberträgers übernehmen können.

Das Experiment entsprach den Erwartungen, und es gilt als einwandfrei bewiesen, daß die Wärmeübertragung bei der Verkohlung des Holzes zum großen Teil auch durch die überhitzten Destillationsprodukte selbst geschehen kann, wenn diesen nur Gelegenheit gegeben ist, ihre Überhitzungswärme vor Austritt aus dem Verkohlungsapparat wieder abgeben zu können.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß man die Destillationsprodukte nicht von dem höchsten Punkt des Verkohlungsapparates abführt, sondern von dem tiefsten, und daß auch die Wärmezufuhrstelle am tiefsten Punkte zu liegen kommt.

Dadurch wird in dem Verkohlungsapparat eine Gaszirkulation verursacht, welche an der tiefliegenden Wärmezufuhrstelle ansetzt, dem natürlichen Auftrieb folgend nach oben und dann zwangsweise von oben wieder nach unten steigt. Durch den langen Weg, welchen die Destillationsprodukte von der Erzeugungsstelle bis zur Austrittsstelle zurücklegen, ist reichlich Gelegenheit zur Abgabe der Überhitzungswärme an das Holz gegeben.

Nachdem es auf Grund dieser Wahrnehmungen gelungen ist, jede Holzquantität ganz unabhängig vom Durchmesser des Verkohlungsapparates einwandfrei zu verkohlen, hat man sich in den letzten Jahren wieder den Verkohlungsapparaten mit großen Füllungen zugewandt.

Die kleinsten in Anwendung befindlichen Verkohlungsapparate stellen die liegenden, schmiedeeisernen Retorten (von 1000 mm Durchmesser und 3000 mm Länge) dar, welche ca. 1,5 m Holz, eingefüllt durch Einwurf, fassen.

Die größten werden durch die schwedischen „Carboöfen“ (Fig. 10) repräsentiert, welche die Form stehender Zylinder haben, gleichfalls in Schmiedeeisen gebaut sind und 400 rm Holz und noch mehr fassen.

Alle übrigen Verkohlungsapparate aus Schmiedeeisen oder Mauerwerk rangieren sich zwischen die beiden Größen ein. Bekannte Typen sind die französischen stehenden, aber beweglichen Retorten von 5 rm Füllung (Fig. 12 auf S. 133), die großen schmiedeeisernen, liegenden Großraumretorten von 25—50 rm Fassung, mit mechanischer Befüllung und Entleerung sofort nach dem Abtrieb (Fig. 11 auf S. 129), die stehenden, schmiedeeisernen, durch vertikale Heizröhren beheizten Retorten von 50 rm Füllung mit Entleerung nach dem Erkalten (Fig. 10 auf S. 124) und nun die verschiedenen Systeme (Schwartz, Reichenbach, Ljungberg, Röhrenöfen, amerikanische Kilns usw.) der gemauerten Öfen von 200—400 rm Füllung, über deren Einzelheiten weiter unten berichtet wird.

Man kann nicht sagen, daß die Auswahl an Verkohlungsapparaten gering sei, und es ist auch nicht leicht, für den jeweilig vorliegenden Zweck auch die richtige Auswahl zu treffen.

Kommt es in erster Linie auf die Gewinnung von Qualitätsholzkohle an, und spielen die Nebenprodukte eine geringere Rolle, dann wird man immer einen sehr großen, event. auch gemauerten Verkohlungsapparat (Carboöfen, Schwartzofen, Reichenbachofen und deren Abarten) wählen, denn diese Öfen erfordern, daß die Holzkohle im Ofen selbst abkühlt, wodurch eine Erhöhung der Qualität eintritt.

Kommt den Holzkohlen und den Nebenprodukten die gleiche Bedeutung zu, so werden die großen (25—50 rm Inhalt) liegenden, schmiedeeisernen Retorten (Füllung und Entleerung durch Wagen) oder die stehenden, schmiedeeisernen Retorten mit vertikalen Heizröhren und 50 rm Füllung in Frage kommen.

Die liegenden oder stehenden Verkohlungsapparate aus Schmiedeeisen für kleine Füllungen (1,5—5 rm) kommen für größere Anlagen ernstlich nicht mehr in Frage, da dieselben durch die große, liegende Retorte mit Befüllung und Entleerung durch Wagen („Wagenretorte“) unweigerlich verdrängt worden sind.

Der Typ der liegenden Wagenretorte von 5—50 rm Füllung und der der stehenden Retorte mit vertikalen Heizröhren, Carboöfen (50 bis 400 rm Füllung), stellen die wichtigsten Vertreter moderner, schmiedeeiserner Verkohlungsbehälter dar.

Bisher ist nur von der Füllmenge gesprochen worden, nicht aber von der Leistung des Apparates, d. h. derjenigen Holzmenge, welche mit einem gegebenen Apparat pro 24 Stunden verkohlt werden kann.

Der Abtrieb (Füllung, Destillation, Entleerung)

- a) einer kleinen, liegenden Retorte von 1,5 rm Holzfüllung dauert = 12—16 Std.
 b) „ „ stehenden „ „ 4 „ „ „ = 12—16 „

c)	„ großen, liegenden	„	„	30	„	„	..	=	20 Std.,
d)	„ „ stehenden	„	„	300	„	„	..	=	380 „
e)	eines amerikanischen Ofens	„	„	300	„	„	„	=	450 „

Daraus berechnet sich die Leistung pro 24 Stunden = 1 Tag für System

a =	zu	2,55	rm	Holz	pro	Tag	(24	Stunden),
b =	„	6,85	„	„	„	„	„	„
c =	„	36	„	„	„	„	„	„
d =	„	19	„	„	„	„	„	„
e =	„	16	„	„	„	„	„	„

Die Zusammenstellung zeigt, daß die größten Verkohlungsapparate nicht auch die größte Leistung aufweisen, weil diese Art Öfen das Entleeren der gewaltigen Holzkohlemengen erst im erkalteten Zustande gestatten.

Durch die mehrtägige Abkühlzeit geht naturgemäß nicht nur ein großer Teil des Nutzeffektes verloren, sondern es entstehen auch empfindliche Wärmeverluste durch das bei jeder neuen Operation wieder vorzunehmende Anheizen des Apparates. Endlich werden die Betriebskosten bei derartig großen Öfen, falls man nicht mit einem mehrgliedrigen System derselben arbeitet, noch dadurch erhöht, daß die Anzahl der Arbeiter in der Periode der Füllung, der Destillation, Abkühlung und Entleerung sehr wechselt. Man ist bei Anwendung nur eines einzelnen Ofens gezwungen, eine größere Anzahl Arbeiter in der Füllperiode zu beschäftigen, die man dann während der Destillationszeit und der Periode der Abkühlung und Entleerung meist nicht ausnutzen kann.

Ein Verkohlungssystem arbeitet um so rationeller, je mehr sich der Betrieb kontinuierlich gestaltet.

Bei den kleinen, liegenden Retorten geschieht die Einfüllung der kleinen Holzmenge mit der Hand. — Die relativ kleine Holzkohlemenge wird sofort nach dem Abtrieb in eiserne Kästen entleert, worin sie unter Luftabschluß erkaltet. Auf diese Weise wird ein fast kontinuierlicher Betrieb erreicht.

Bei den stehenden Retorten mit 4—5 rm Füllung, die gleichfalls durch Einschichten des Holzes mit der Hand beschickt werden, wird das kontinuierliche Arbeiten dadurch erreicht, daß man die Retorte selbst beweglich anordnet, um sie nach jeder Operation aus dem Ofen auszuheben, außerhalb des Ofens erkalten zu lassen und sie durch eine andere, bereits vorher gefüllte, wieder zu ersetzen. Auch dieses System arbeitet kontinuierlich, trotzdem dabei die in der Retortenwand aufgespeicherte Wärme bei jeder Destillation verloren geht.

Die „Wagenretorten“ endlich erlauben zum ersten Male ein mechanisches Beschicken und Entleeren. Das Holz wird auf eiserne Wagen gepackt und diese dann entweder einzeln oder auch als gekuppelter Wagenzug mechanisch in den Verkohlungsapparat eingefahren. Zur Ent-

leerung wird dann der Wagenzug mit den glühenden Holzkohlen sofort nach dem Abtrieb — ebenfalls auf mechanische Weise — in einen der Retorte gegenüberliegenden, eisernen, allseitig verschließbaren Behälter von der Form der Retorte eingefahren und dann der Behälter behufs Erkaltung der Holzkohle unter Luftabschluß durch entsprechende Türen verschlossen. Da die Überführung des Wagenzuges von der Retorte in die Holzkohlekühlkammer weniger als eine halbe Minute dauert, so kommt die Holzkohle kaum in Brand. Jedenfalls ist derselbe bei richtiger Anordnung der Einrichtung so minimal, daß keinerlei Verluste an Holzkohle entstehen und diese auch keinen Schaden nimmt.

Die übrigen Verkohlungssysteme lassen kein kontinuierliches oder fast kontinuierliches Arbeiten zu, weil durch die großen Mengen Holzkohle eine genügend schnelle Entleerung nicht möglich ist, und deshalb der Verkohlungsapparat nach jeder Destillation erkalten muß, ehe die Holzkohle entleert werden kann. Darum auch die geringen Leistungen der größten der Verkohlungsapparate.

Man ist natürlich auch bemüht gewesen, die Abkühlungsdauer, die je nach Größe 3—7 Tage dauert, abzukürzen. So führt man in die schwedischen Öfen, sobald der Inhalt auf 120° C. abgekühlt ist, direkt Wasser ein und bringt so die Temperatur in einer relativ kurzen Zeit auf 40° C., wobei die durch Hand bewirkte Entleerung beginnen kann.

Auch sucht man die Füllzeit dieser Öfen durch möglichst mechanisch arbeitende Hebezeuge für das Holz abzukürzen, wodurch auch die Anzahl der bedienenden Arbeiter reduziert wird.

Für das Entleeren der Kohle aus diesen großen Verkohlungsapparaten gibt es aber keine mechanischen Hilfsmittel, da kann nur die Arbeit des Menschen in Frage kommen.

Bei den Müllerschen Öfen (siehe S. 119), welche dem Typ der Reichenbachschen angehören, wird eine beschleunigte Abkühlung dadurch angestrebt, daß nach vollendetem Prozesse kalte Preßluft durch die in sich geschlossenen Heizkörper geführt wird. Die Luft nimmt dabei die Wärme der Holzkohle auf und dient zum Vortrocknen des Holzes.

Diese Art der Abkühlung erfordert bedeutende Quantitäten Luft, deren Zirkulation durch einen Ventilator bewirkt wird. Der Antrieb desselben erfordert aber erhebliche Kraft, wodurch entsprechende Unkosten entstehen.

Gröndal (siehe S. 136) endlich kühlt die Holzkohle in seiner kontinuierlichen Wagenretorte durch die zum Verbrennen gelangenden, unkondensierbaren Holzgase ab, wobei sich dieselben vorwärmen sollen.

Das Verfahren, das übrigens schon lange bekannt ist, bietet aber durch Verluste an Kohle und durch Explosionsgefahr Nachteile, welche die mit der Vorwärmung der Gase bedingten, geringen Wärmeersparnisse (siehe weiter unten) nicht wett machen können.

Alle Verkohlungsapparate, in denen die Holzkohle nach der Destillation bis zum annähernden Erkalten verbleiben muß, haben den Vorteil, eine etwas bessere Holzkohlequalität zu liefern, da die Holzkohle eine längere Zeit der Wärmeeinwirkung ausgesetzt bleibt. Die Holzkohle wird dadurch härter und auch kohlenstoffreicher.

Dafür bieten die Apparate aber auch eine Reihe erheblicher Nachteile, so die durch die Abkühlungsperiode bedingte geringe Ausnutzung in bezug auf Leistung des Apparates und der Bedienungsmannschaft, falls nur ein Verkohlungsapparat vorhanden ist; die besonders stürmisch einsetzende Periode der Selbstkohlung, die eine anormal ausgedehnte und kostspielige Kühlanlage verlangt, falls nicht mehrere Öfen in eine gemeinschaftliche Kühlanlage arbeiten; die Nichtausnutzung der Einzelkühlanlage zur Zeit der Abkühlung des Holzes usw.

Alle diese Übelstände fallen bei der Wagenretorte fort, welche ebenso vorteilhaft kleine als auch große Holzmengen auf einmal und innerhalb 24 Stunden verarbeiten kann, die durch die mechanisch ausgeführte Befüllung und Entleerung große Leistungen besitzt, fast kontinuierlich arbeitet, dadurch relativ geringere Anlagekosten bedingt, und welche nur durch relativ geringe Ausgaben für Bedienungsmannschaft und Brennmaterial belastet ist.

Nachdem im vorstehenden der eigentliche Verkohlungsbehälter in bezug auf sein Baumaterial, seine Größe, seine Vorrichtungen zum Füllen, Abkühlen und Entleeren besprochen worden ist, sollen nun die zur Wärmezufuhr zu diesen Apparaten erforderlichen Einrichtungen besprochen werden.

IV. Einrichtungen der Wärmezufuhr zu Verkohlungsapparaten.

Es wurde gezeigt, daß bei der Verkohlung des Holzes während zweier Perioden eine Wärmezufuhr erforderlich ist, nämlich:

in der Periode des Holzrocknens und Erhitzung des Holzes auf 280° C. und — bei Retorten —

in der letzten Periode zum Konzentrieren des Kohlenstoffgehaltes in der Holzkohle, also zum Erhitzen derselben von 280° C. auf ca. 400° C.

Die mittlere Periode der Selbstkohlung bedarf keiner oder nur ganz geringer Wärmezufuhr.

Dem verschiedenen Wärmebedürfnis der einzelnen Perioden muß sich die Wärmezufuhr anpassen, so daß die leichte Regulierbarkeit eine unerläßliche Bedingung der zur Anwendung kommenden Feuerungsanlage ist.

Die Zufuhr der zur Einleitung und Durchführung der Verkohlung erforderlichen Wärmemengen geschieht auf 3 verschiedenen Wegen:

1. Luftzufuhr ins Innere des Verkohlungsapparates zum Zwecke der Verbrennung eines Teiles des zu verkohlenden Holzes;

2. Erzeugung heißer und möglichst sauerstofffreier Verbrennungsgase außerhalb des Verkohlungsapparates und Zuleitung derselben in das Apparattinnere, so daß Holz und Feuergase — oder andere zugeführte sauerstoffarme und entsprechend heiße Gase — in direkte Berührung kommen;
3. Erzeugung heißer Feuergase von beliebiger Zusammensetzung, welche ihre Wärme durch Metallwände an das Holz abgeben, so daß Holz und Feuergase nicht in Berührung kommen und Feuergase und Destillationsprodukte gesonderte Wege gehen.

Auf S. 88 sind die nach vollendetem Verkohlungsprozeß noch vorhandenen Wärmemengen ermittelt. Dieselben betragen:

9000 Kal. in der Holzkohle,
 147440 „ „ den aus der Retorte entweichenden Gasen und
 Dämpfen,

Summa: 156440 Kal. pro 1 rm = 400 kg lufttrockenes Holz, wenn die Destillate im Durchschnitt mit 300° C. aus dem Verkohlungsapparat entweichen.

Zur Deckung der 156440 Kal. stehen zunächst die unkondensierbaren Gase zur Verfügung, welche nach S. 47 pro 400 kg lufttrockenen Holzes praktisch = 51840 Kal. liefern können. Es müßten dann noch 104600 Kal. aufgebracht werden, um dem Wärmebedürfnis zu genügen. Bei einer Anlage, welche nach dem dritten der obengenannten Wege arbeitete, entweichen die Rauchgase in der Regel mit 350° C. und 6,5% CO_2 . Der Nutzeffekt einer Steinkohle beträgt unter diesen Bedingungen nur 40%, und der Verbrauch an Steinkohle (7000 Kal.) zur Deckung der restlichen 104600 Kal. berechnet sich zu:

$$104600 : \frac{7000 \cdot 40}{100} = 37,3 \text{ kg}$$

Steinkohle. Die Praxis kommt aber zur Destillation von 400 kg lufttrockenem Holz mit 20—30 kg Steinkohle und weniger aus, ein Beweis, daß während der Periode der Selbstkohlung exothermische Reaktionen auftreten.

Rechnet man für lufttrockenes Holz einen kalorimetrischen, oberen Brennwert von 3000 Kal., so entsprechen die 30 kg Steinkohle & 7000 Kal. = $\frac{30 \cdot 7000}{3000} = 70$ kg Holz, welche nötig sind, um 400 kg Holz der gleichen Beschaffenheit (bei Verwendung der Holzgase zum Beheizen des Verkohlungsapparates) zu destillieren.

Man geht nicht fehl, wenn man — eine gute Feuerungsanlage vorausgesetzt — ca. 16% des zu verkohlenden lufttrockenen Holzes als Brennholz rechnet, und gibt diese Zahl auch ein Bild von der Menge der zuzuführenden Wärme.

Die großen amerikanischen und schwedischen Öfen, welche mit unterem Destillatabgang arbeiten, kommen noch mit weniger Brennmaterial

aus, weil einmal die Destillate durch die Auf- und Abwärtsbewegung im Ofen einen großen Teil der empfangenen Wärme wieder nutzbar abgeben und weil das andere Mal Rauchgase und Destillate mit einer viel niedrigeren Temperatur aus dem Verkohlungsapparat austreten.

Da durch obige Zahlen die Brennmaterialmengen annähernd bekannt sind, so könnte man auch ohne weiteres die Rostflächen bestimmen, wenn die Brennmaterialzufuhr eine regelmäßige sein würde.

Dies ist aber nicht der Fall, und so kann für die Dimensionierung von Rostflächen der Feuerungen von Verkohlungsapparaten nur die Praxis der Lehrmeister sein.

Nachdem durch die obigen Zahlen ein Begriff von den zur Durchführung der Verkohlung erforderlichen Wärmemengen gegeben ist, wollen wir uns die in der Praxis angewandten und oben genannten drei Wege der Wärmezufuhr etwas näher ansehen.

Die beiden ersten Formen lassen sich auf eine Verkohlung des Holzes durch mehr oder weniger sauerstoffhaltige Feuergase zurückführen, wobei Holz und Feuergase in direkte Berührung kommen. Wenngleich auch durch die direkte Wärmeübertragung gegenüber derjenigen durch Metallwände (Weg 3) naturgemäß eine Wärmeökonomie eintritt, zumal diese Art Öfen die Rauchgase und Destillate mit relativ niedriger Temperatur entweichen lassen, so bietet das Verfahren doch große Nachteile.

Als erster ist der nie fehlende Sauerstoffgehalt der Rauchgase zu nennen. Es ist praktisch nicht möglich, in den normalen Feuerungen Feuergase mit nur theoretischer Luftmenge zu erzeugen. Immer wird man mehr oder weniger Sauerstoff in denselben haben und dadurch einen Teil der wertvollen Produkte, speziell Holzgeist, verbrennen.

Der Sauerstoffgehalt wird immer ein schwankender sein, je nach dem Zuge des Schornsteins und der Stellung des Schiebers der Feuerung. Es besteht also in bezug auf die Menge des in den Verkohlungsapparat eintretenden Sauerstoffs und der dadurch entstehenden Verluste an wertvollen Nebenprodukten bei dieser Art von Wärmezufuhr eine Abhängigkeit von Witterung und Heizer, Faktoren, die sehr wechselreich sind.

Den zur Zuführung einer ausreichenden Luftmenge zum Brennmaterial erforderlichen Zug stellt man entweder künstlich durch Ventilatoren her (amerikanische Öfen) oder natürlich, indem man jedem Verkohlungsapparat einen oder mehrere Schornsteine beigibt, welche zu Betriebsbeginn geheizt werden.

Bei Anwendung eines künstlichen Zuges ist die Regulierung der Luftmenge nicht mehr vom Wetter abhängig, und damit der Einfluß wechselnder Witterung beseitigt.

Außer der schädlichen Einwirkung freien Sauerstoffs bedingt die Verkohlung des Holzes durch direkte Berührung mit Feuergasen eine

Vermischung der bei der Verkohlung entstehenden Gase und Dämpfe mit den Verbrennungsprodukten des Brennmaterials.

Das Volumen der beiden ersteren wird ganz außerordentlich vermehrt und dadurch nicht nur die Kondensation der durch die Fremdgase stark verdünnten Dämpfe erheblich erschwert, sondern auch der Brennwert der unkondensierbaren Holzgase durch die Beimischung von wertlosem Stickstoff und Sauerstoff erheblich herabgemindert.

Eine wesentlich größere Kondensationsanlage ist die weitere Folge der Vermischung von Rauchgasen und Destillaten.

Ferner sättigen sich die unkondensierbaren Gase, wie dies schon auf S. 45 gezeigt wurde, mit den leichtest siedenden Bestandteilen des Holzessigs, entsprechend dem Druck und der Temperatur der Gase.

Je mehr Gase also aus einem Verkohlungsapparat entweichen, desto größer sind auch die Verluste an wertvollen Nebenprodukten, bedingt durch Sättigung der Gase mit denselben.

Alles in allem tritt bei Öfen mit Luftzutritt ins Innere eine Verminderung der Ausbeuten an essigsauerm Kalk und Holzgeist von mehr als 50 % ein, wie Verfasser durch eine Parallelverkohlung der gleichen Holzqualität in Öfen mit Luftzutritt und in solchen ohne Luftzutritt konstatieren konnte.

Man sieht, daß diese Art der Wärmezufuhr nicht für Verkohlungsapparate zu empfehlen ist, bei deren Betrieb man auf ein möglichst hohes Ausbringen an Nebenprodukten angewiesen ist.

Die einfachste Form der direkten Wärmezufuhr ist bei den amerikanischen Öfen in Anwendung. Dieselben haben Bienenkorbform (siehe Fig. 5, S. 113), fassen 300—400 rm Holz und sind bis zu 80 Stück an eine gemeinschaftliche Kondensationsanlage angeschlossen, durch welche die Destillationsprodukte mittels Exhaustoren bewegt werden.

Bei der Verkohlung des Holzes mit Feuergasen, welche außerhalb des Verkohlungsraumes erzeugt werden, besitzt jeder Verkohlungsapparat oder auch mehrere zusammen eine oder mehrere Feuerstellen, welche je nach den örtlichen Verhältnissen zum Verbrennen von Holz, Sägemehl, Kohle, Braunkohle, Teer usw. eingerichtet sind und alle in der Industrie gebräuchlichen Formen, beginnend mit einfachster Planrostfeuerung bis zur rekuperativen Generatorgasfeuerung, haben können.

Eine wichtige Aufgabe ist es, die Feuergase, deren Anfangstemperatur ihrem Gehalt an Kohlensäure proportional ist, gleichmäßig durch die Holzmassen zu verteilen.

Die Bewegung geschieht durch Schornsteinzug oder auch Ventilatoren. Von der Feuerstelle aus treten dann die Feuergase durch eine sternförmige Verzweigung von Kanälen mit entsprechenden überwölbten Öffnungen in den Verkohlungsraum ein. Ein System von auf der Ofenperipherie verteilten oder auch einseitig placierten Abzugsrohren oder

Schornsteinen mit Absperrorganen sorgt für den gleichmäßig verteilten Abgang der Gase und Destillate.

So mannigfach auch die diesbezüglichen Einrichtungen bei den verschiedenen Verkohlungsapparaten gestaltet sein mögen, so beruhen doch alle auf den erläuterten Prinzipien, und es kommt immer darauf an, die an irgend einer Stelle erzeugten Feuergase, sei es mittels natürlichen Schornsteinzuges, sei es durch künstliches Absaugen oder Anwendung von Druckgasfeuerungen, möglichst gleichmäßig durch die Holzmasse zur Decke des Apparates und von da wieder zum Boden zu führen.

In allen Fällen, in denen die schädlichen Wirkungen ausgeschaltet werden sollen, welche die Vermischung von Feuergasen und Destillationsprodukten mit sich bringen, benutzt man die indirekte Wärmeübertragung durch Metallwände.

In einer beliebigen, den örtlichen Verhältnissen bestens angepaßten Feuerungsanlage für feste, flüssige oder gasförmige Brennmaterialien, werden Feuergase entwickelt, die ihre Wärme an Metallflächen abgeben, um von da durch Strahlung oder auch Leitung auf das zu verkohlende Holz zu wirken

Bei dieser Art der Beheizung kann man sich das Holz entweder innerhalb eines Heizrohres denken, welches von den Feuergasen umspült wird, oder es zirkulieren die Feuergase durch Heizrohre, um welche das Holz plaziert ist. Es kann auch noch der dritte Fall eintreten, daß beide Heizformen gleichzeitig zur Anwendung kommen.

Die erstere Form der Beheizung (Feuergase um das Rohr, Holz innerhalb des Rohres) kommt bei allen den Verkohlungsapparaten in Anwendung, welche man mit Retorten bezeichnet, wie Fig. 2, S. 41.

Die Übertragung der Wärme ausschließlich durch eiserne Rohrsysteme, innerhalb denen die Feuergase zirkulieren und welche ihrerseits in die Holzfüllung eingebettet sind, zieht man meist bei Verkohlungsapparaten heran, die aus Mauerwerk gebildet sind, wie bei allen Öfen nach System Reichenbach (siehe Fig. 8, S. 119).

Eine Kombination der beiden Heizformen zeigt der Carboofen und das Retortensystem nach Fig. 10, S. 124.

Was nun die Vorteile und Nachteile der beiden Formen der indirekten Wärmeübertragung anbelangt, so will es scheinen, als ob eine Beheizung durch Rohrsysteme — ähnlich einem Dampfkessel — Vorteile bieten sollte. Diese Form läßt die Auswahl einer unbegrenzten Heizfläche zu und damit geringe Temperaturdifferenzen zwischen Heizmittel und Wandung einerseits und zwischen Wandung und Holzfüllung andererseits. Man hat es also durch Auswahl großer Heizflächen in der Hand, die Wärmezufuhr bei Temperaturen auszuführen, die ein schädliches Erglühen der Rohrwandungen vermeiden lassen, also auch Zerstörung oder Werfen des Bleches mit allen daraus hervorgehenden Konsequenzen, und

vor allen Dingen auch sekundäre Zersetzungen der an den heißen Wandungen vorbeistreichenden Destillate.

Ein weiterer Vorteil der Wärmeübertragung durch Heizelemente in irgend einer Form (vertikale Rohre, horizontale Rohre, Spiralrohre, Taschen usw.) besteht darin, daß ein solches Heizsystem eine vorzügliche Verteilung der Wärme zuläßt.

Die Nachteile konzentrieren sich in den unvermeidlichen zahlreichen Dichtungsstellen solcher Rohrsysteme, deren jedes einzelne infolge der Schwierigkeit der Abdichtung bei Temperaturen von 400° C. und der Ausdehnung bei dieser Temperatur eine ständige Quelle von Undichtigkeiten werden kann. Undichtigkeit dieser Dichtungsstellen bedeutet Eintritt von Luft in den Verkohlungsapparat und dadurch Zerstörung von Destillationsprodukten. Eine weitere Folge ist Stilllegung des Apparates behufs Reparatur desselben.

Wie dem auch sein mag, so erfordert die Wärmeübertragung durch die die Holzmasse durchziehenden Heizelemente jedenfalls die Beachtung der Holzverkohlungsindustrie, und es steht außer Zweifel, daß dem oben genannten Übelstand mit der Zeit abgeholfen werden kann.

Die bisher gebräuchliche Form der indirekten Wärmeübertragung besteht in der Umspülung eines eisernen, liegenden oder stehenden Zylinders durch Feuergase. Auf S. 95 wurde schon hervorgehoben, daß man auch für diese Art der Beheizung möglichst großer Heizflächen bedarf, um eine Überhitzung derselben und dadurch sekundäre Zersetzung von Destillaten zu vermeiden. Während man nun bei der Größenbemessung von inneren Heizelementen nicht von dem Fassungsraum des Verkohlungsapparates abhängt, sind bei der Außenbeheizung Fassungsraum und Heizfläche durchaus voneinander abhängig.

Außere Form und Dimension eines Verkohlungszyinders diktiert eine bestimmte Heizfläche und eine bestimmte Füllung.

Verkohlungsapparate mit kleinem Durchmesser haben eine größere Heizfläche als solche von gleichem Inhalt, aber größerem Durchmesser.

Bei gleicher Beanspruchung in bezug auf die Leistung hat also der Apparat mit kleinem Durchmesser die relativ größere Heizfläche, kann also mit einer entsprechend geringeren Temperatur der Feuergase auskommen.

Haltbarkeit der Bleche und Ausbeute sind der Temperatur der Feuergase umgekehrt proportional, und bestätigt die Praxis diese sich aus der Leistung und Größe der Heizfläche ableitende Regel.

Das richtige Verhältnis vom Inhalt zur Heizfläche kann entweder mittels des Durchmessers der Verkohlungszyinder oder mittels der Destillationsdauer reguliert werden.

Gleichgültig nun, ob man die Zylinder stehend oder liegend anwendet, so bietet die gleichmäßige Beheizung solcher Apparate nicht un-

bedeutende Schwierigkeiten, die mit der Größe derselben und mit der Höhe der Anfangstemperatur der Gase wachsen.

Die praktische Erfahrung hat gezeigt, dass man mit der Wärmezufuhr stets am tiefsten Punkt und nie am höchsten beginnen soll, da letzterer an und für sich stets der wärmere sein wird.

Die zweite Bedingung einer rationellen und die Verkohlungsapparate nicht in kurzer Zeit zerstörenden Feuerungsanlage ist die Vermeidung der Berührung des Kesselbleches mit Stichflammen.

Zwischen Verkohlungsapparat und Flammenbildungsstelle müssen demnach genügende Abstände gelassen werden, damit die Flammen sich auslaufen können, ehe sie die Zylinderwandung treffen — oder es müssen sonst Vorkehrungen (Gittergewölbe usw.) getroffen werden, um die Flammen zu brechen. Diese Aufgabe ist oft auch für den geübten Feuerstechniker nicht leicht.

Noch schwieriger gestaltet sich die gleichmäßige Führung der Feuergase um den Verkohlungszyylinder. Man kann so verfahren, dass man den ungeteilten Strahl der Feuergase in Spiralförmigkeit um den Verkohlungsapparat zirkulieren lässt. Diese Art der Zuleitung der Feuergase ist häufig bei den stehenden Verkohlungsapparaten in Anwendung.

Die Feuergase treffen dabei mit ihrer hohen Anfangstemperatur die untere Partie des Verkohlungsapparates, und da die Wärmeabnahme im Innern der Wärmezufuhr von außen nicht Schritt halten kann, so ist ein Erglühen des Bleches, ein Werfen desselben und endlich ein Durchbrennen unvermeidlich, wenn diese Partie nicht durch feuerfeste Steine gegen eine Überhitzung geschützt wird.

Besser gestaltet sich die gleichmäßige Erhitzung, wenn man die Feuergase, nachdem sie frei von Stichflammen sind, in mehrere Strahlen auflöst und diese selbständig weiterführt. Dann wird nicht zuerst nur eine Stelle von der Gesamtmenge der entwickelten Wärme getroffen, sondern diese verteilt sich auf so viel Stellen, als Strahlen gebildet werden.

Im allgemeinen hat sich die spiralförmige Umspülung von Verkohlungsapparaten nicht besonders bewährt.

Die besten Resultate erzielt man durch Auflösen der Gesamtmenge der Feuergase in viele Einzelstrahlen, so daß an den einzelnen Berührungspunkten mit dem Zylinder des Verkohlungsapparates nicht mehr Wärme abgegeben wird, als die am Treffpunkt vorhandene Heizfläche ableiten kann.

Darin liegt das Geheimnis einer gleichmäßigen Feuerung, und sei zugegeben, daß die Ausführung nicht so einfach als die Erklärung ist.

Im allgemeinen heizt man stehende Retorten, am besten mittels eines Gittergewölbes, derart, daß sich die Feuerstelle unterhalb des Gittergewölbes befindet, und zwischen Gewölbe und Feuerstelle ein genügender Abstand vorhanden ist, welcher eine Berührung des Zylinders durch Stichflammen ausschließt. Die Feuergase treten durch eine entsprechende Anzahl

kleiner Öffnungen durch das Gewölbe, steigen nach oben und werden durch eine Reihe regulierbarer, in der oberen Ofenperiferie angebrachter Öffnungen abgeführt.

Das Wesen dieser Feuerungsanlage erinnert an die Beheizung eines Tiegels im Laboratorium mittels Drahtnetz.

Liegende Verkohlungszyylinder werden zweckmäßig so beheizt, wie die in der organischen Elementaranalyse gebrauchten Verbrennungsrohre.

Die an irgend einer Stelle erzeugten Feuergase treten in einen Kanal, welcher unterhalb der zu beheizenden Verkohlungszyylinder liegt und von hier durch viele kleine Öffnungen, deren Größenbemessung die Praxis ergeben hat, um den Zylinder herum nach oben, wo sie durch einen Sammelkanal aufgenommen werden.

Im allgemeinen bedient man sich des Schornsteinzuges zur Bewegung der Feuergase um die Verkohlungszyylinder oder durch die Heizelemente.

Im Falle der Anwendung von Gasheizungen, die für große Verkohlungsapparate vorteilhaft Verwendung finden, bedient man sich neuerdings auch der künstlich erzeugten Saug- oder Druckluft, und ist die letztere besonders geeignet, um bei sehr großen Verkohlungszyindern eine gleichmäßige Verteilung der Feuergase innerhalb des Heizraumes zu bewirken.

Künstlicher Zug — sei es durch Saugen oder Drücken — ist aber immer teuer, denn Hochdruckventilatoren oder Exhaustoren von den in Frage kommenden, großen Leistungen gebrauchen bedeutende Kraft, und es ist von Fall zu Fall genau zu prüfen, ob die Vorteile dieser komplizierten Feuerungen wirklich so große sind, daß die Ausgabe für die Erzeugung der Kraft gedeckt wird, und außerdem noch Ersparnisse an Brennmaterial resp. geringere Abnutzung der Apparatur ermöglicht werden.

Die weiter unten gegebenen Abbildungen verschiedener Verkohlungsapparate mit direkter und indirekter Wärmezufuhr sind geeignet, das Wesen diesbezüglicher Feuerungsanlagen noch weiter zu erläutern.

V. Die Ableitung der Destillationsprodukte.

Wie die verschiedenen Formen der Wärmezufuhr auf den Gang der Destillation des Holzes einen bedeutenden Einfluß ausüben, so spielt auch die Art und Weise der Abführung der Destillate eine Rolle, speziell in bezug auf die Reihenfolge und Qualität der Destillate.

In den weitaus meisten Fällen befindet sich der Destillationsabgangsstutzen am höchsten Punkt des Verkohlungsapparates, die Wärmezufuhrstelle dagegen am tiefsten Punkt. Die durch die — meistens indirekte — Wärmezufuhr entwickelten Gase und Dämpfe steigen auf und verlassen sofort den Apparat. Da nun in jedem Verkohlungsapparat zuerst die oberen Partien trocknen, so nehmen diese auch zuerst eine höhere

Temperatur an und verkohlen zuerst. Alle in dem Verkohlungsapparat entwickelten Gase und Dämpfe müssen diese Zone der Maximaltemperatur passieren, ehe sie den Apparat verlassen und in die Kondensationsanlage gelangen.

Das entweichende Gasdampfgemisch hat also keine Gelegenheit, die Überhitzungswärme wieder abzugeben. Eine Folge davon ist, daß die aus Verkohlungsapparaten mit oberem Destillationsabgang entweichenden Gase und Dämpfe schon nach kurzer Zeit des Betriebsbeginns mit einer weit über 100° C. liegenden Temperatur austreten. Diese Temperatur befähigt den Gasdampfstrom, sich mit Teerdämpfen zu sättigen, welche auch nach dem Austritt aus dem Apparat dampfförmig bleiben und so mit in den Kühler gelangen, wenn nicht durch besondere Vorrichtungen, wie z. B. das D. R. P. 189303 (S. 185), eine Abscheidung des Teeres vor der Kondensation des Holzessigs herbeigeführt wird. Da sich der Umfang der überhitzten Zone allmählich vermehrt — die Verkohlung verläuft von oben nach unten —, so sind die Gase und Dämpfe gezwungen, eine immer höher werdende Schicht hoch erhitzten Holzes oder Holzkohle zu passieren. Eine immer ansteigendere Temperatur der austretenden Destillate und ein gleichzeitiges Destillieren von Holzessig, Holzgas und Holzteer ist die unmittelbare Folge der Anbringung des Übergangsstützens am höchsten Punkt des Apparates. Es findet also im Apparat nicht erst Trocknen des Holzes und dann Verkohlung statt, sondern beide Perioden verlaufen mehr nebeneinander, und auch vor dem Austritt findet kaum eine Zirkulation des aus dem Holz entwickelten Gasdampfgemisches statt, denn dieses sucht auf kürzestem Wege den Ausgang zu gewinnen.

Da auf diese Weise die Destillate mit relativ hohen Austrittstemperaturen den Apparat verlassen, so bedingen obere Übergangsstützen einen größeren Brennmaterialverbrauch, und ferner bedingt die hohe Temperatur der Destillate leicht ein Verkoken der den Verkohlungsapparat mit den Kühlern verbindenden Übergangsrohre.

Die Verkokung findet statt, indem sich aus dem Gasdampfstrom gewisse Mengen der Teerdämpfe in tropfbar flüssiger Form abscheiden. Der flüssige Teer durchläuft nun die Rohre mit einer viel geringeren Geschwindigkeit als die Hauptmenge der gas- und dampfförmig bleibenden Produkte. Es tritt dadurch derselbe Vorgang ein, als ob man über relativ kleine Teermengen eine große Quantität überhitzter Gase führen würde, wobei alle destillierbaren Anteile aus dem Teer entfernt und dieser je nach der Temperatur in Hartpech oder Koks verwandelt würde.

Etwas höherer Brennmaterialverbrauch, Neigung zum Verkoken der Übersteigleitungen und geringe Fraktionierung der Destillate sind die unvorteilhaften Begleiterscheinungen oberer Gasabzüge.

Dagegen haben dieselben den Vorteil, daß die Destillate auf kürzestem Wege den Apparat verlassen, also nur eine relativ geringe Zeit mit den

mehr oder weniger überhitzten Wänden des Apparates in Berührung sind, welcher Umstand auf die Ausbeuten von Einfluss ist.

Ein oberer Abzugsstutzen ist angebracht, wenn die Gewinnung eines verkaufsfertigen Teeres aus dem Verkohlungsapparat keine Rolle spielt, und wenn es nicht darauf ankommt, auf eine möglichst vollständige Fraktionierung der Destillate zu sehen.

Für Laubholzverkohlungen kommen beide Faktoren nicht in Betracht, und so findet man auch bei Verkohlungsapparaten für diese Holzart fast immer den oberen Abzugsstutzen, soweit es sich um Apparate mit indirekter Wärmezufuhr handelt.

Bei Laubholzverkohlungsapparaten mit direkter Wärmezufuhr durch Heizgase oder Luft macht man allerdings eine Ausnahme und wendet auch hier den unteren Abzugsstutzen an, um das Verkohlen des Holzes durch eine Zirkulation der gas- und dampfförmigen Zersetzungsprodukte zu begünstigen.

Der untere Gasabzug ist ein Erfordernis für alle Verkohlungsapparate, welche mit sehr großen Chargen (100—400 rm) arbeiten und bei denen es wegen des großen Durchmessers ratsam erscheint, die Wärmezufuhr durch Hervorrufung einer Zirkulation der Destillate vor dem Entweichen aus dem Apparat zu erleichtern.

Meistens sind es aber die Apparate zur Destillation des Nadelholzes, welche man mit unterem Gasabzug ausrüstet.

Bei sehr harzreichem Nadelholz hat der untere Abzugsstutzen zunächst den Zweck, das durch die allmähliche Wärmezufuhr event. ausgeschmolzene Harz als solches abzuführen, um es als Pech zu verwerten.

Außer dem Harz (Abietinsäureanhydrid) enthält aber Nadelholz noch fertig gebildetes Terpentinöl.

Da dieses einerseits schon bei Temperaturen entweicht, bei denen weder das Harz ausschmilzt, noch eine Zersetzung desselben in flüchtige Harzöle, noch eine Teerbildung aus den Holzbestandteilen auftritt, und andererseits der Wert dieses Terpentinöles um so höher ist, je weniger es mit Produkten des Holzteeres und Harzöles vermischt ist, so wählt man bei Nadelholzverkohlungsapparaten gern den unteren Abzugsstutzen, weil derselbe eine bessere Fraktionierung der Verkohlung und der Destillate ermöglicht.

Bei allen Apparaten mit unteren Abzugsstutzen und unterer direkter oder indirekter Wärmezufuhr streben — genau wie bei Apparaten mit oberen Abzugsstutzen — die erhitzten Gase und Dämpfe nach oben, wobei sie infolge der großgewählten Höhendimension des Verkohlungsapparates reichlich Gelegenheit haben, ihre überschüssige Wärme an die über der Wärmeeintrittsstelle liegenden Holzmassen abzugeben und diese allmählich zu trocknen. Der aufsteigende Gasstrom trifft also auf seinem Weg von unten nach oben auf immer wasserärmer werdende Holzschichten, die im umgekehrten Verhältnis zu ihrem Wassergehalt eine aufsteigende Temperatur besitzen.

Die der Wärmeeintrittsstelle zunächst liegenden Holzmassen treten in den Verkohlungsprozeß ein. Die entstehenden überhitzten Gase und Dämpfe streben nach oben, trocknen auf dem Wege nach oben die Holzmassen, wobei sich das Terpentinöl mit verflüchtigt.

Solange noch eine genügende Menge nasses Holz im Apparat vorhanden ist, kann die Temperatur nicht bis zur Zersetzung des Holzes und des Harzes steigen. Die Folge davon ist die Verflüchtigung der Hauptmenge des Terpentinöles vor dem Eintritt der Holz- und Harzersetzungstemperatur und so die Gewinnung eines an beigemischten Harzölen und Teer sehr armen, also relativ reinen Terpentinöles bezw. Kienöles.

Die von unten nach oben steigenden Gasmassen stagnieren in der oberen Ofenpartie und gehen dann — zwangsweise geführt durch den natürlichen oder künstlichen Zug — wieder von oben nach unten. Dabei treffen die Gase auf ständig wasserreicher werdende Holzmassen, erwärmen und trocknen sie, sich selbst dabei abkühlend.

Endlich treten sie aus dem unteren Abzugsstutzen aus, aber mit einer Temperatur (ca. 100° C.), welche schon unterhalb des Taupunktes der Teerdämpfe liegt.

Eine Folge davon ist die Ausscheidung eines großen Teiles des Teeres am tiefsten Punkt des Abzugsstutzens schon vor der Kondensation des Holzessigs und des Terpentinöles in den Kühlern.

Da nun Nadelholz in der Regel des wertvollen Teeres und der Gewinnung des Terpentinöles wegen verkohlt wird und durch den unteren Abzugsstutzen resp. der dadurch bedingten Zirkulation innerhalb des Apparates die Hauptmenge des Terpentinöles relativ frei von Harzölen und Teer, und der Teer selbst meist in verkaufsfertigem Zustand, resultieren, so ist für die Nadelholzdestillation der untere Abzugsstutzen die gegebene Konstruktion.

Von oben verbreitet sich allmählich eine Kohlenzone nach unten, und in dem Maße, als diese an Höhe gewinnt, verliert das nach unten liegende, mehr oder weniger wasserhaltige Holz an Mächtigkeit.

Die von oben kommenden Gase von relativ hoher Temperatur finden mit dem Fortdauern der Verkohlung nicht mehr genügend starke Schichten nasses Holz, an welches sie ihre Wärme abgeben und sich abkühlen können. Deshalb steigt auch gegen das Ende der Destillation die Austrittstemperatur der Gase und Dämpfe so weit an, daß sie oberhalb des Taupunktes der Teerdämpfe zu liegen kommt.

Dann tritt keine Abscheidung des Teeres nach dem Austritt aus dem Verkohlungsapparat mehr ein, sondern Terpentinöl, Teer und Holzessig treten zusammen in den Kondensationsapparat und können erst nach der Kondensation, teils durch das spez. Gewicht, teils auf dem Wege der Destillation getrennt werden.

Je kürzer man diese Periode gestalten kann — je besser das Resultat.

Die Anbringung des Gasabzuges am tiefsten Punkt des Verkohlungsapparates gestattet:

- eine fraktionierte Verkohlung;
- die Gewinnung relativ reiner Terpentinölrohdestillate, nicht oder wenig vermischt mit Harzdestillaten oder Teerprodukten;
- die Gewinnung eines meist verkaufsfertigen, relativ kienöl-, säure- und wasserarmen Teeres;
- die Gewinnung eines relativ essigsäurereichen Holzessigs, da durch die Möglichkeit des allmählichen Vortrocknens des Holzes ein großer Teil des Wassers fast essigsäurefrei entfernt wird;
- Ersparnisse an Brennmaterial durch Ausnutzung der Überhitzungswärme der Destillate mit Hilfe der vor dem Austritt derselben vor sich gehenden Zirkulation im Apparat.

Der untere Gasabzug vermeidet, wegen der in der Hauptzeit niederen Austrittstemperaturen, ein Verkoken des Teeres, so daß die Reinigungsarbeiten der Übersteigrohre erleichtert werden und die Teerqualität eine bessere wird.

Es ist anzunehmen, daß große Verkohlungsapparate (einige 100 m Füllung), sowohl für Nadelholz als auch für Laubholz, bei Anwendung eines unteren Abzugsstutzens die Verkohlung wegen der inneren Zirkulation und der dadurch bedingten leichteren Wärmetübertragung bei einer relativ niederen Temperatur durchführen lassen, womit Vorteile verbunden sind.

Verkohlungsapparate mit nicht zu großem Durchmesser und nicht bestimmt für solche Riesenfüllungen, zumal solche für Laubholzverarbeitung in liegender Form, arbeiten bei oberem Abzugsstutzen aber mindestens ebenso vorteilhaft.

VI. System der heute gebrauchten Verkohlungsapparate.

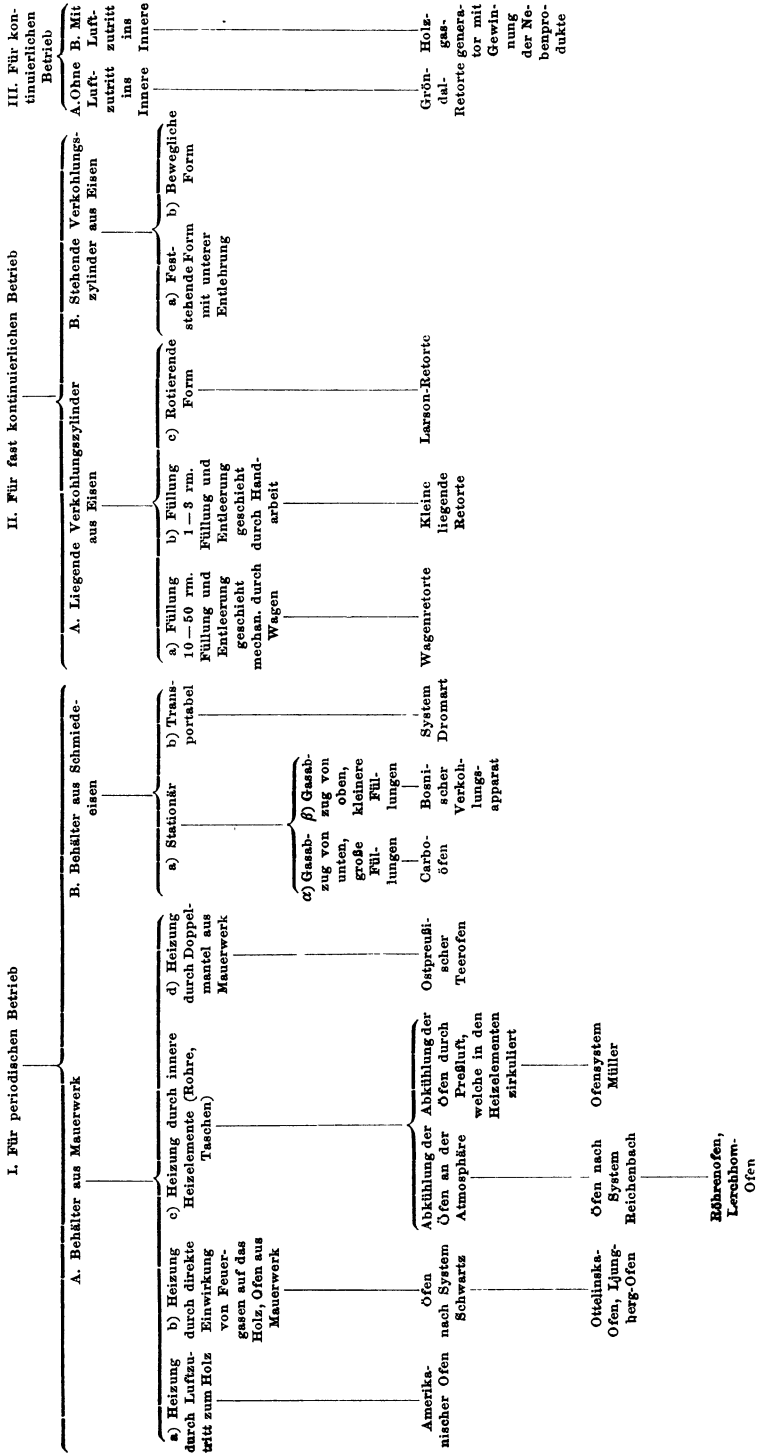
Nachdem in diesem Kapitel unter I, II, III, IV, V die wichtigsten Teile eines Verkohlungsapparates ihre Erläuterung gefunden haben, und nachdem auch über ihren Einfluß auf die Verkohlung je nach ihrer Gestaltung und Art das Nötige gesagt ist, soll nun versucht werden, die verschiedenartigen, in der Praxis verwandten Verkohlungsapparate in ein System zu bringen und an Hand desselben die typischen Glieder desselben noch etwas näher kennen zu lernen.

(Siehe Tabelle S. 112.)

Verfasser hofft, mit dieser tabellarischen Zusammenstellung eine Übersicht über die zurzeit in Betrieb befindlichen Verkohlungsapparate und deren prinzipielle Unterschiede gegeben zu haben, und wenn es natürlich auch noch manches Ofensystem geben mag, das Verfasser nicht kennen lernte, oder von dem er keine Kenntnis erhielt, so deckt die obige Tabelle immerhin die gebräuchlichsten Formen.

Nachstehend sind die einzelnen Typen der Verkohlungsapparate, der Einteilung der Tabelle folgend, beschrieben.

Zusammenstellung der zurzeit in praktischem Betrieb befindlichen Verkohlungsapparate zur Verkohlung von Scheitholz.



Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten und ähnlich geformtes Holz.

I. Für periodischen Betrieb.

Alle diese Apparate sind dadurch charakterisiert, daß sie in erster Linie der Herstellung von Qualitätsholzkohle und in zweiter Linie der Gewinnung von Nebenprodukten dienen.

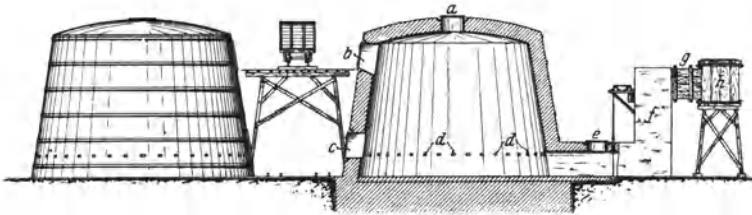


Fig. 5. Gemauerter VerkohlungsOfen nach dem Meilerprinzip, sog. amerikanischer „Kiln“.

Bei den Apparaten dieser Kategorie wird die Holzkohle erst nach dem Erkalten entleert, so daß zwischen vollendetem Abtrieb und neuer Charge eine je nach der Größe der Füllung mehr oder weniger lange Abkühlungszeit liegt, welche den ausschließlich periodischen Betrieb nach sich zieht.

A. Gemauerte Verkohlungsapparate.

- a) Gemauerter VerkohlungsOfen nach dem Meilerprinzip, d. h. mit Wärmezufuhr durch teilweises Verbrennen der Holzcharge.

Fig. 5 gibt den Ofen in schematischer Weise wieder.

Derselbe besteht aus einem gemauerten Hohlkörper von Bienenkorbform, welcher oben eine mit Lehm aufzudichtende Verschlussplatte *a* zum Anzünden trägt. Darunter befindet sich eine Holzcharge *b* und in Höhe der Ofensohle eine Holzchargeentleerungstür *c*. *b* und *c* sind aus Eisenblech gefertigt und werden mit Bügeln aus Flacheisen unter Zuhilfenahme von Lehmichtung gegen das Mauerwerk abgedichtet. Rings um den Ofen verläuft ein Kranz von Öffnungen *d*, welche nach Belieben

durch Steine entsprechender Form geöffnet oder geschlossen werden können. Am tiefsten Punkt geht der gemauerte Abzug für die Gase und Dämpfe ab, welcher die Form eines \perp hat, im unteren wagerechten Teile mit Schieber f und Klappe e versehen ist und in den Gassammelkanal h mündet. Diese Öfen werden häufig in den Vereinigten Staaten, speziell in Michigan, zur Verkohlung des Holzes und Erzeugung von Holzkohlen für die Eisengewinnung benutzt. Der Fassungsraum der Öfen schwankt zwischen 50—90 cords (= 180 — 325 rm).

Das Holz wird meist direkt in den Transportwagen, in denen es ankommt, über die Öfen gefahren und dann durch die Öffnung b in den Ofen gestürzt, nachdem man auf die Sohle desselben die vom letzten Brande noch verbliebenen, unverkohlten Scheite und anderes weiches Scheitholz von 150—200 mm Durchmesser geschichtet hat.

Nach dem Füllen schließt man Schieber f , öffnet Klappe e und a und entzündet nun das Holz von a aus, wobei a und e solange offen bleiben, als der entweichende Dampf fast nur aus Wasser besteht. In dieser Periode wird das Holz nur vorgetrocknet. Sobald die entweichenden Brüden Essigsäure in lohnender Menge mit sich führen — erkennbar an der Farbe der aus a entweichenden Dämpfe — wird a und e geschlossen und der Schieber f geöffnet und dadurch Verbindung mit dem hölzernen Gasabzugskanal herbeigeführt. Die Verkohlung wird durch systematisches Öffnen und Schließen der Öffnungen d geleitet und verläuft wie bei allen Öfen mit unterem Gasabzug von oben nach unten.

10 solcher Öfen (siehe Fig. 5, S. 113) bilden eine Reihe, an welcher entlang der Sammelkanal s verläuft. Die 4 Sammelkanäle s der 4 Reihen vereinigen sich in einen Zentralkanal n , welcher event. noch die Produkte von 4 anderen Reihen à 10 Öfen aufnimmt. Der Zentralkanal n teilt sich in mehrere Arme m , welche zur zentralen Kondensationsanlage führen. Diese besteht aus Röhrenkühlern (siehe S. 158, Fig. 19), bei denen der Dampf um die Rohre und das Wasser durch die Rohre geht. Für 40 Öfen à 300 rm Holzfüllung sind 4 Systeme à 7 Kühler (k) vorhanden, welche hintereinander geschaltet sind. Jedes System mündet in einen Exhaustor v , welcher die Luft durch die Öffnungen d der Verkohlungsöfen eintreten läßt und die Verbrennungsprodukte, sowie die Verkohlungsprodukte durch die Abzugskanäle, Sammelkanäle und Kondensationsanlage bewegt. Die zentrale Kondensationsanlage beseitigt nicht nur die mit dem Auftreten der stürmischen Periode verbundenen Übelstände, sondern läßt auch eine bessere Ausnutzung der Kühlanlage zu, die sonst bei periodisch betriebenen Öfen während der Abkühlzeit der Holzkohle unausgenutzt still liegt. — Außerdem ist dieses System der zentralen Kondensation noch dadurch bemerkenswert, daß es sich durch die künstliche Bewegung von Luft und Kondensationsprodukten ganz unabhängig von der Witterung macht, wodurch eine ganze Reihe schädlicher Faktoren zur Ausscheidung kommen.

Die gesamte Destillationszeit (Einfüllen, Verkohlen, Abkühlen, Entleeren) dauert für einen Ofen von ca. 300 rm Füllung ca. 17—20 Tage.

Für die Herstellung sehr großer Mengen Holzkohle (das vom Verfasser besichtigte Werk produzierte pro Tag ca. 100000 kg) und gleichzeitiger Herstellung der Nebenprodukte, dürfte es kaum ein anderes System aus der Kategorie der Öfen geben, welches in bezug auf Anlagekosten, Bedienungs- und Überwachungskosten, gleichmäßigen Gang usw. mit dem System I A a (amerikanische Kilns) konkurrieren könnte.

b) Gemauerte Verkohlungsapparate mit Wärmezufuhr durch außerhalb des Ofens erzeugte Feuergase.

Diese Gruppe I A b unterscheidet sich von der vorigen (I A a) dadurch, daß die zum Verkohlen des Holzes erforderliche Wärme nicht durch Verbrennen des Verkohlungsholzes selbst, sondern durch irgend ein Brennmaterial in einer besonderen Feuerung außerhalb des Ofens erzeugt wird. Als Brennmaterial verwendet man bei diesen Öfen meist nicht das Verkohlungsholz, sondern minderwertigere Hölzer, ja sogar Sägemehl, und hierin liegt — aber auch nur hierin allein — das Übergewicht über Anlagen nach dem System I A a.

Schweden ist das Land der Verkohlungsapparate des Systems I A b mit Wärmezufuhr durch Feuergase. Diese Gruppe ist durch zahlreiche Typen vertreten, welche sich aber samt und sonders auf die bereits seit 1820 bekannte Konstruktion des Ofens von Schwartz zurückführen lassen.

In der Arbeit von Hilding Bergström, Stockholm 1904, sind eine Anzahl dieser, dem Schwartzschen Ofen nachgebildeten Systeme beschrieben.

Der Schwartzsche Ofen, Fig. 6, besteht aus einem gemauerten Hohlraum von Muffelform mit halbiert eiförmigem Querschnitt, dessen Breite zur Länge im Verhältnis 1:2 steht und dessen Sohle von beiden Breitseiten aus nach der Mitte zu flach ansteigt. In der Mitte der beiden Längsseiten befindet sich je eine Feuerungsstätte. Die Verbrennungsprodukte und die Destillationsprodukte entweichen aus Röhren, die von der Mitte der Breitseite der rechteckigen Ofensohle abgehen. Der Teer scheidet sich durch ein Syphon direkt nach Austritt der Gase aus dem Ofen ab, während die dann noch dampfförmig gebliebenen Produkte in den Kühler gelangen, in denen der Holzessig kondensiert wird. Die unkondensierbaren Gase treten in einen Schornstein ein, welcher zum Ansaugen der Verbrennungsluft und zum Bewegen der Verbrennungsprodukte und Destillate durch den Kühler dient. Derselbe wird zu Anfang des Prozesses durch ein besonderes Feuer in Funktion gesetzt.

Durch die zwei Feuerstellen und nur einen Schornstein war es recht schwierig, die Feuergase gleichmäßig durch das Holz zu verteilen.

Die Anbringung von mehreren Schornsteinen und einer zentralen Feuerung mit guter Verteilung der Feuergase unterhalb der Ofensohle führte zu der Konstruktion des Ottelinska-Ofens, welcher durch Fig. 7 wiedergegeben ist, und der eine wesentlich bessere Führung der Feuergase, also auch der Verkohlung, gestattet.

Die Form des Verkohlungsapparates entspricht ungefähr der des Schwartzschen Ofens.

Es ist nur eine Feuerstelle vorhanden, welche sich in der Mitte der Längsseite befindet und in den Ofen hineingebaut ist. Die Feuergase gelangen zunächst in den Mittelpunkt der rechteckigen Ofensohle und von

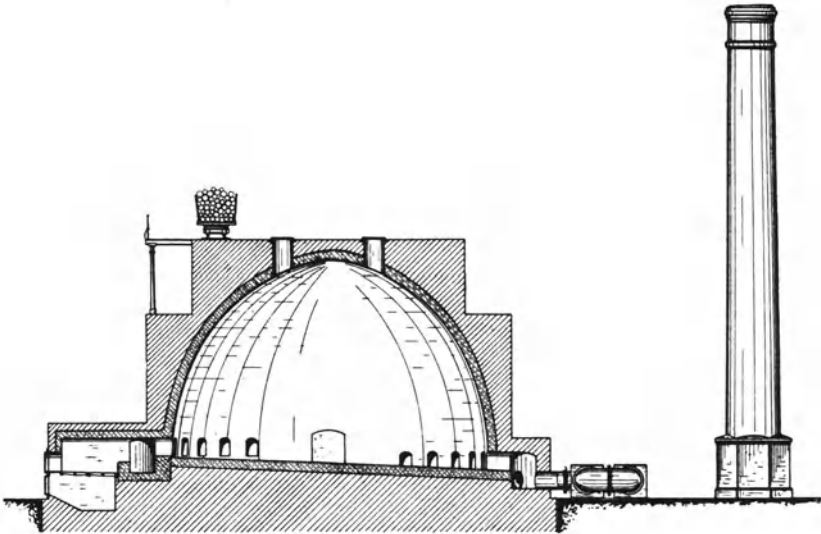


Fig. 6. Gemauerter Verkohlungsapparat nach dem System Schwartz mit getrennter Zufuhr der Heizgase.

da, den Diagonalen folgend, in 4 Zweigkanäle. Die Feuergase treten nun aus der Mitte und aus 4 Eckpunkten, welche auf der Diagonale liegen, in den Ofenraum mittels durchbrochener Gewölbe ein, welche über den 5 Mündungsstellen liegen.

Beide Stirnseiten des Ofens tragen je einen gemauerten Schornstein, welcher zu Betriebsbeginn mit Holzfeuer und Blasebalg zum Ziehen gebracht wird. Jede Breitseite besitzt noch je 2 Schornsteine, die durch Drosselklappen geöffnet oder geschlossen werden können. Die 4 Schornsteine der Breitseiten können in Eisen, Kupfer oder Holz ausgeführt sein. Durch die diagonale Wärmeverteilung und die auf der Peripherie des Ofens verteilten, nach Belieben zu öffnenden oder zu schließenden Abzugsrohre, die mit Kühlern verbunden werden können, gelingt es, die Verkohlung zu beherrschen.

Etwas abweichend hiervon ist der Ljungberg-Ofen. Derselbe war ursprünglich als Ringofen nach dem System Schwartz gebaut und sollte genau nach dem Prinzip des Ringofens, kontinuierlich betrieben werden.

Die Praxis ist aber von dem Betriebe des Ofens nach dem Prinzip der Ringöfen abgekommen und arbeitet nur noch insofern mit einem

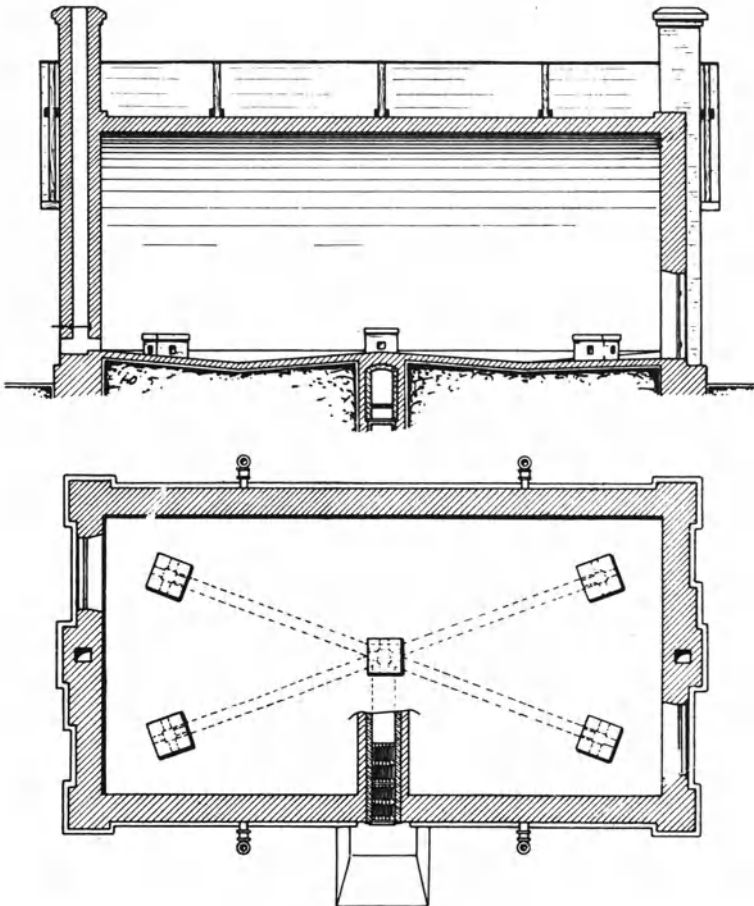


Fig. 7. Gemauerter Verkohlungs-ofen nach dem System Schwartz, aber mit mehreren Abführungsstellen für die Destillate (Ottelinska-Ofen).

System von Öfen, als mehrere Verkohlungs-räume (à 170 rm Holz fassend) — jeder aber mit einer besonderen Feuerung — zu einer Ofengemeinschaft vereinigt sind.

Die Rauchgase und die Destillationsprodukte treten — ähnlich wie bei den amerikanischen Öfen — in einen, allen Einzelräumen gemeinschaftlichen Sammelkanal, welcher mit einem Exhaustor in Verbindung steht.

Bemerkenswert bei dem Ljungberg-Ofen ist die Ofensohle, welche einem sehr steilen Dache ähnelt, so daß die Holzkohlen durch am tiefsten Punkt angebrachte, mit eisernen Türen verschließbare Öffnungen leicht und schnell entleert werden können.

c) Gemauerte Verkohlungsapparate mit Wärmezufuhr durch Kaloriferen.

Alle in diese Gruppe gehörenden Verkohlungsapparate lassen sich auf den Reichenbachschen Ofen zurückführen, einer der ersten Verkohlungsapparate, wie dieses auch schon im geschichtlichen Teile dieses Buches erwähnt worden ist.

Die Vorteile der gemauerten Verkohlungsapparate mit Wärmezufuhr durch Kaloriferen sind bereits auf S. 104 erläutert worden. Das Wesentliche dieser Apparate besteht in der Unterbringung eines Kaloriferen-Systems innerhalb des gemauerten Verkohlungsraumes, so daß die Holzgase nicht mit dem Holz in direkte Berührung kommen und Verbrennungsprodukte und Destillate gesonderte Wege gehen.

Der Reichenbachsche Ofen — der älteste (1820) Typ dieser Konstruktion — bestand aus einem gemauerten Behälter xbeliebiger Größe zur Aufnahme des Holzes. Durch diesen Raum zog sich ein schlangenförmig gewundenes Heizsystem, zusammengeschrubt aus gußeisernen, horizontalen Rohren mit gußeisernen Verbindungskrümmern. Die in einer Feuerstelle entwickelten Feuergase traten unten in das Heizrohr ein, welches ca. 600 mm Durchmesser hatte, und mündeten oben in einen die Verbrennungsprodukte abführenden Rauchkanal.

Der Reichenbachsche Ofen, welcher ca. 50 rm faßt, hatte 2 solcher Rohrsysteme, jedes mit einer besonderen Feuerung. Der gemauerte Ofen war nach oben mit gußeisernen Platten abgedeckt. Die Ofensohle hatte Gefälle nach der Mitte zu, und hier lag das die Destillationsprodukte abführende Kupferrohr. Zur besseren Verteilung der Wärme befand sich die Feuerung für beide Heizrohrsysteme an je einer Seite des Verkohlungsapparates.

Auf ganz gleichem Prinzip beruht der in Schweden und Finnland neuerdings in Aufnahme gekommene sog. Röhrenofen, wie derselbe durch Fig. 8 dargestellt worden ist. Dieses Ofensystem unterscheidet sich von dem Reichenbachschen lediglich dadurch, daß die Wärmezufuhr nur in der unteren Partie des Ofens stattfindet, während bei dem Reichenbachschen Ofen die Wärmezufuhr sich auch in die höheren Partien erstreckte.

Der schwedische Röhrenofen besitzt ferner mehrere Abzugsvorrichtungen für die Destillate, und zwar ganz in derselben Weise, wie bei dem Ottelinska-Ofen.

Zu dieser Gruppe gehört ferner noch das Ofensystem Leschhorn, gekennzeichnet durch die deutschen Patente Nr. 67099 und 79184. Ver-

kohlungsapparate nach diesem System sind in Pluder bei Oppeln im Betrieb. Dieser Verkohlungsapparat ist dadurch charakterisiert, daß derselbe durch eine Anzahl horizontal liegender Heizrohre durchzogen wird, welche auf der einen Seite durch einen gemeinschaftlichen Sammelkanal die in besonderen Feuerungen erzeugten Heizgase empfangen und die Rauchgase auf der anderen Seite wiederum in einem gemeinschaftlichen Abzugskanal vereinigen und in den Schornstein führen. Durch Anbringung von Schiebern können die Heizrohre gruppenweise ein- oder ausgeschaltet werden, wodurch man es in der Hand hat, die Wärmezufuhr mehr nach oben oder mehr nach unten zu leiten.

Ein weiteres Charakteristikum dieses Ofens besteht darin, daß man behufs schnellerer Abkühlung der Holzkohle die von den Kühlern anderer

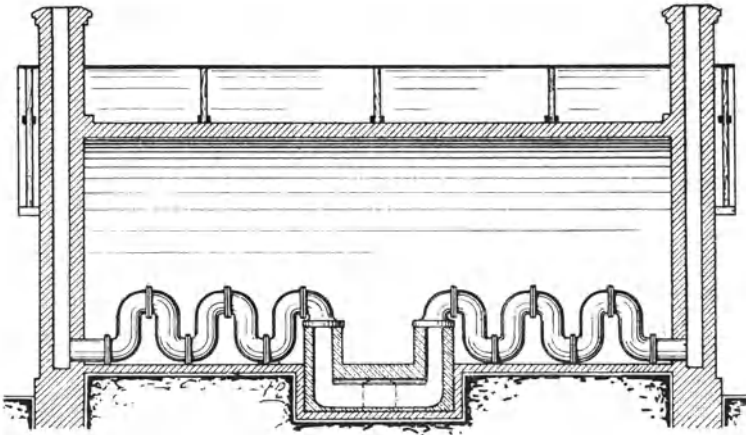


Fig. 8. Gemauerter Verkohlungssofen mit Beheizung durch Kaloriferen.

Öfen abgeschiedenen, unkondensierbaren Holzgase durch den Ofen am Ende des Verkohlungsprozesses leitet. Die Holzgase nehmen dadurch die Wärme der Holzkohle auf, zu gleicher Zeit die Holzkohle abkühlend.

Diese Art der Holzkohleabkühlung ist nicht neu, denn dieselbe wurde bereits in Dinglers polytechnischem Journal vorgeschlagen.

Ein ganz eigenartig konstruierter Verkohlungsapparat der Gruppe IAc ist G. Müller durch das Patent Nr. 173237 geschützt und versuchsweise auf einem schwedischen Sägewerk aufgestellt. Auch dieses System verwendet Kaloriferen zur Zuführung der Wärme. Dieselben sind nun so angeordnet, daß sie innerhalb eines gemauerten würfelförmigen Raumes Schächte von der Form stehender, viereckiger Retorten bilden. Die Kaloriferen bestehen aus flachen Heitzaschen, welche zu Systemen vereinigt sind. Ein Ofen hat 16 solcher Schächte, deren Wände durch die flachen Heizelementsysteme gebildet werden.

Die auf irgend eine Weise erzeugten Heizgase treten durch ein Sammelrohr in 4 Verteilungsrohre ein, und steht jedes dieser 4 Verteilungsrohre wiederum mit den Heizelementen von 4 Verkohlungsschächten in Verbindung. Auf eine ganz ähnliche Weise werden die Heizgase, nachdem sie ihre Wärme abgegeben haben, aus diesen Heizelementen abgeführt.

Zu einer möglichst gleichmäßigen Beheizung und um die Reibungswiderstände in den vielen einzelnen Heizelementen leichter zu überwinden, geschieht die Luftzuführung zur Feuerstelle des Verkohlungsapparates mittels eines Ventilators. Der Apparat arbeitet also mit einer Druckluftfeuerung.

In die durch die Heizelemente gebildeten Schächte wird das Holz in Körben aus Eisengeflecht eingehängt. Der Abschluß des Ofens geschieht durch schmiedeeiserne Platten, welche gegeneinander und mit dem Ofen durch Sandverschlüsse abgedichtet sind.

Die Abführung der Destillationsprodukte erfolgt, da diese Art von Verkohlungsapparaten speziell für die Verkohlung von Nadelholz bestimmt ist, von der nach der Mitte zu geneigten Ofensohle aus.

Neben dem Verkohlungssofen ist ein sog. Vortrockner angeordnet, in welchem das in die schon erwähnten Körbe aus Eisengeflecht abgefüllte Verkohlungsholz vor dem Verkohlungsprozeß durch abziehende Rauchgase des Verkohlungsapparates vorgewärmt werden soll. Dieser Vortrockner besteht aus einem gemauerten Hohlraum, in welchem die eisernen Holzkörbe eingesetzt werden, ausgestattet mit einer guten Verteilungsvorrichtung der eintretenden und austretenden Gase.

Die Trocknung geschieht im ersten Teil der Operation mittels der abziehenden Rauchgase. Sobald die Destillation im eigentlichen Verkohlungsapparat beendet ist, wird beim System Müller durch die Heizelemente kalte Luft mittels des vorher die Feuerung bedienenden Hochdruckventilators eingeführt. Die Wärme der Holzkohle teilt sich dieser Luft mit, wodurch die Abkühlungsperiode der Holzkohle wesentlich verkürzt wird. Die nun der Luft mitgeteilte Wärme wird dadurch nutzbar gemacht, daß man die warme Luft durch den Vortrockner leitet, wodurch eine besonders intensive Trocknung des Holzes bewirkt wird, ein Umstand, der bei den äußerst wasserhaltigen Hölzern, wie solche in Schweden zur Anwendung kommen, nicht unwichtig ist. Es ist allerdings fraglich, ob durch diese Art und Weise der Ausnutzung der in den Holzkohlen aufgespeicherten Wärme eine wirkliche Wärmeökonomie stattfindet, da der Ofen selbst doch nach jeder Operation abgekühlt wird und diese Wärme bei der neuen Inbetriebnahme demselben wieder zugeführt werden muß.

Nachdem die Kohlen genügend abgekühlt sind, werden mit Hilfe einer mechanischen Einrichtung die schmiedeeisernen Deckplatten des Ofens abgehoben und alsdann die nun mit Holzkohle gefüllten Körbe aus Eisengeflecht gleichfalls auf mechanischem Wege ausgezogen und entleert.

Obgleich diesem System gewisse Vorzüge nicht abzusprechen sind, so hat es doch den Nachteil, daß die Anlagekosten recht erhebliche sind, und daß ferner der die Druckluft beschaffende Ventilator nicht unerhebliche Kraft verbraucht.

d) Gemauerte Verkohlungsapparate mit äußerer Wärmezufuhr mittels gemauerten Doppelmantels.

Verkohlungsapparate dieser Art sind in Ostpreußen, in Schlesien, Thüringen und auch in Rußland in Anwendung und dienen speziell zur Verkohlung des von Splint befreiten Kienholzes harzreicher Wurzeln.

Aufgabe dieser Art Verkohlungsapparate ist es in erster Linie, einen möglichst hell streichenden Nadelholzteer und ein Kienöl, möglichst frei von Teerprodukten, zu erzeugen. Selten wird bei dieser Art von Apparaten der Holzessig aufgearbeitet.

Verkohlungsapparate dieser Form fassen ca. 30—40 rm und haben die Form eines Bienenkorbes. Bis zu zwei Drittel seiner Höhe ist dieser bienenkorbartige Raum von einer zweiten Mauerung umgeben, innerhalb welcher die an irgend einer Stelle erzeugten Feuergase zirkulieren.

Da der Innenraum zumeist infolge von Sprüngen und Rissen im Mauerwerk nicht dicht ist, so tritt ein Teil der am leichtesten flüchtigen Produkte auch in den Feuerungsraum ein, verbrennen hier und unterstützen so, allerdings auf eine wenig ökonomische Art und Weise, die Beheizung des ganzen Apparates. Da Mauerwerk eher einem Isolationsmittel als einem Wärmeträger gleicht, so ist es einleuchtend, daß diese Öfen in bezug auf die Quantitäten der Brennmaterialien nicht ökonomisch arbeiten können.

Der Betrieb eines solchen Apparates dauert ca. 6 Tage, inkl. Füllen, Destillationszeit, Abkühlungszeit und Entleerung. Die Destillationsprodukte entweichen durch ein an tiefster Stelle eingesetztes Kupferrohr. Dasselbe trägt kurz nach seinem Austritt aus dem Verkohlungsapparat am unteren Teile ein Siphonrohr, welches den Teer ableitet, und nach oben ein zweites Rohr, welches die nicht kondensierten Produkte (Kienöl und Holzessig) in die Kondensationsanlage führt. Der ausgeschiedene Teer durchfließt eine Anzahl von Holzkästen, wobei er den Holzessig abscheidet. Der so äußerlich von Holzessig befreite Teer kommt meist direkt zum Versand.

B. Schmiedeeiserne Verkohlungsapparate.

Wir kommen nun zu Verkohlungsapparaten mit schmiedeeisernem Verkohlungsbehälter für periodischen Betrieb, also Entleerung der Kohle nach dem Erkalten des Ofens.

Nach der Tabelle auf S. 112 unterscheidet man

- a) stationäre und
- b) transportable

periodisch arbeitende, schmiedeeiserne Verkohlungsapparate.

122 Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten usw.

Die ersteren lassen noch die Unterscheidung von 2 Untergruppen zu, dadurch charakterisiert, daß einmal α) große Füllungen und unterer Gasabzug in Anwendung kommt, und das andere Mal β) kleine Füllungen mit oberem Gasabzug.

Das Verkohlungssystem IA d kann als Vorläufer für die Verkohlungsapparate der Gruppe IB α gelten. — Der gemauerte Doppelmantel des ersteren Systems, ersetzt durch einen schmiedeeisernen Mantel, führt schon annähernd zur Konstruktion der in den letzten Jahren in Schweden ein-

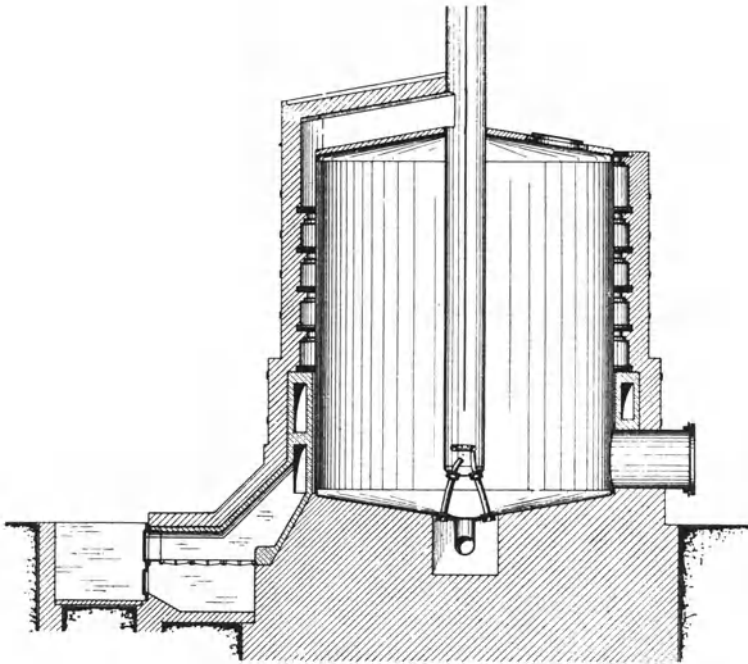


Fig. 9. Schmiedeeiserner Verkohlungsapparat für 300—400 rm Holzfüllung (Carboofen).

geführten und durch Fig. 9 dargestellten Carboofen, genannt nach dem Namen der Gesellschaft, welcher dieser Apparat patentiert wurde und welche ihn in die Industrie eingeführt hat.

Derselbe besteht aus einem großen, schmiedeeisernen Verkohlungsbehälter in stehender Zylinderform, welcher 300—400 rm Holz faßt. Der untere, schmiedeeiserne Boden ist nach außen flach gewölbt und trägt in der Mitte das Abführungsrohr für die Destillationsprodukte. Nach oben ist der Zylinder durch einen schmiedeeisernen Deckel abgeschlossen, welcher mit 4 Füllöffnungen versehen ist. Die Entnahme der Holzkohle geschieht durch eine untere Entleerungsöffnung.

Um diesen schmiedeeisernen Verkohlungszyylinder herum verlaufen die spiralförmig geführten Feuerzüge, welche durch besondere Schieber noch einer direkten Regulierung zugänglich sind. Vis-à-vis der Kohleentleerungsöffnung befindet sich die Feuerungsanlage, deren Konstruktion zumeist auf die Anwendung von Holz als Brennmaterial basiert ist. Durch eine Zunge ist die Feuerung in zwei Feuerungsstellen, jede mit besonderem Rost und besonderer Feuerungstür, zerlegt. Von hier aus gelangen die Feuergase um die Retorte.

Um den schmiedeeisernen Verkohlungsbehälter in seinem unteren Teile gegen die Einwirkung der Stichflamme zu schützen, und um überhaupt die Einwirkung der an dieser Stelle besonders heißen Feuergase abzuschwächen, ist der Verkohlungszyylinder in $\frac{1}{3}$ seiner Höhe mit feuerfestem Mauerwerk umkleidet. In den oberen $\frac{2}{3}$ treffen die Gase auf das nackte Eisenblech, da hier die Temperatur schon so weit gefallen ist, daß ein zerstörendes Erglühen des Eisenbleches nicht mehr gut möglich ist.

Eine besondere Eigenart dieses sog. Carboofens besteht darin, daß in der Mitte desselben ein vertikales, großes Heizrohr eingebaut ist. Dasselbe ist durch eine Wand halbiert. Unten ist das Heizrohr geschlossen, jedoch besitzt es zwei Stützen, durch welche einmal die unkondensierbaren Gase und das andere Mal die zum Verbrennen derselben erforderliche Luft eintreten. Dieses zentrale Heizrohr wird also in seinem Inneren durch die unkondensierbaren Gase geheizt.

Die aus dem letzten Feuerzuge kommenden Rauchgase treten oben in das zentrale Heizrohr des Verkohlungsapparates ein und werden durch die in dasselbe eingebaute Zwischenwand gezwungen nach unten zu treten, um alsdann wiederum nach oben zu gehen und gemeinschaftlich mit den Verbrennungsprodukten der Holzgase in einen Schornstein zu entweichen. Der Verkohlungsapparat System Carbo wird demnach einmal durch um den Verkohlungszyylinder geführte Feuergase geheizt und das andere Mal durch ein zentrales Kaloriferenrohr, welches gleichfalls durch Feuergase und die Gasverbrennungsprodukte seine Wärme empfängt.

Das charakteristische dieser Art Verkohlungsöfen ist der für einen aus Schmiedeeisen hergestellten Verkohlungsapparat erstaunliche Fassungsraum von 300—400 m Holz.

Annähernd ein Dutzend Carboöfen befinden sich in Schweden in Betrieb und dienen zur Verarbeitung von Nadelholz.

Die relativ hohen Anlagekosten stehen allerdings nicht im Verhältnis zur Leistungsfähigkeit.

Im Prinzip den Carboöfen ganz ähnlich sind die sog. bosnischen Meileröfen (Systemstellung I B a β D. R. P. 10649) konstruiert.

Der schmiedeeiserne, zylinderförmige Verkohlungsraum, welcher ca. 50 m Holz faßt, erhält die Wärmezufuhr nach Art des Carboofens sowohl durch Beheizung der Außenwandungen, als auch durch eine Innenbeheizung mittels vertikaler Heizrohre, welche den Verkohlungsapparat durchziehen.

124 Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten usw.

Der Boden des Apparates ist nach innen keilförmig gestaltet, so

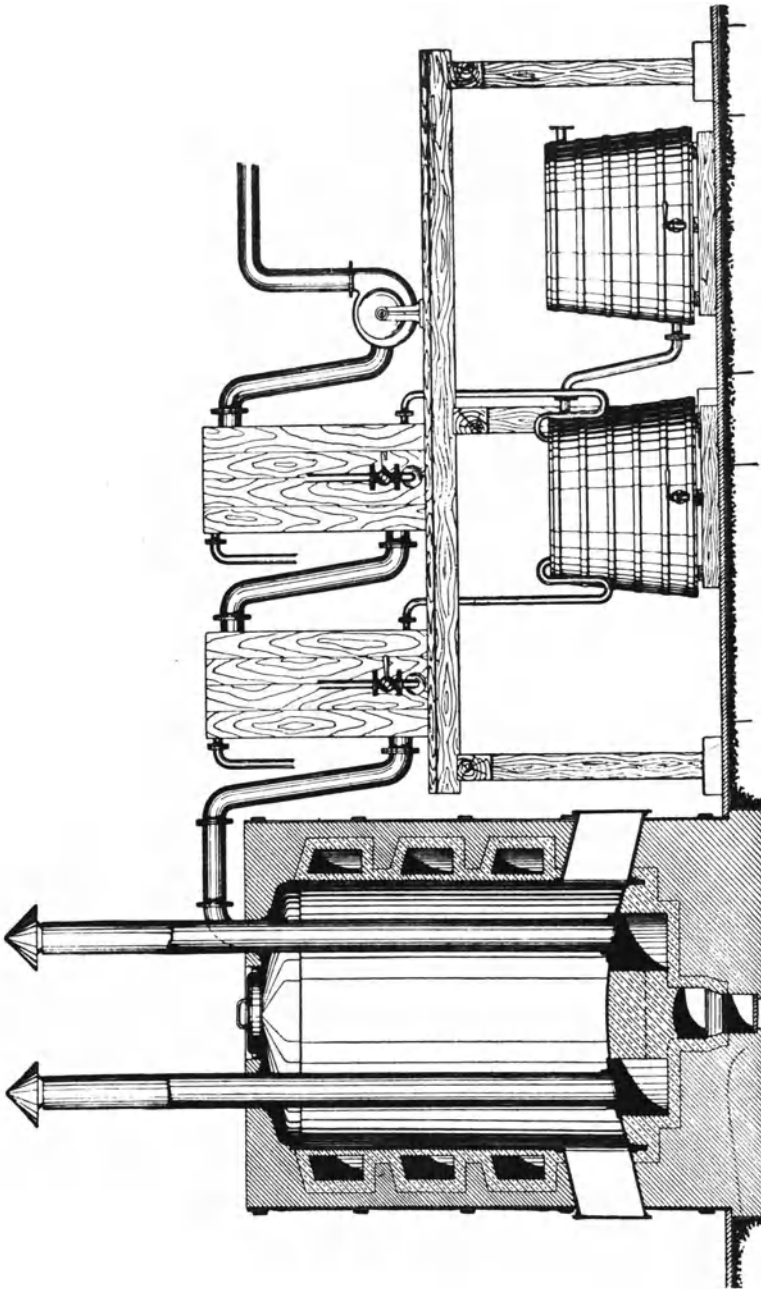


Fig. 10 Bosnischer schmiedeeiserner Verkohlungsapparat für kleinere Holzfüllungen (50 cm).

daß die Holzkohle nach dem Erkalten leicht durch die seitlichen Entleerungsöffnungen herausgenommen werden kann.

Die Öfen befinden sich in Bosnien in Betrieb, und dauert die gesamte Operation (Einfüllung, Destillation, Abkühlung, Entleerung) für 50 m Füllung ca. 5—6 Tage.

Gleichfalls mit schmiedeeisernem Verkohlungsraum ist der Drommartofen (IB b) ausgestattet, der seiner Beheizungsart nach allerdings mehr zur Gruppe I A b resp. I A c gehört.

Der Drommartofen — in Frankreich noch heute in Betrieb — besteht aus einem bienenkorbähnlich geformten Verkohlungsraum aus Schmiedeeisen, der 50 m Holz faßt.

Charakteristisch für die Bauart des Ofens ist die Konstruktion der den Verkohlungsraum zusammensetzenden Bleche, welche nicht miteinander vernietet, sondern verschraubt sind. Auf diese Weise kann der Ofen jederzeit auseinander genommen und wieder aufgebaut werden — er ist transportabel. Alle übrigen Teile des Ofens sind gleichfalls für schnell ausführbare Montage und Demontage, sowie leichten Transport, gebaut.

Die Beheizung geschieht durch eine Art von Kaloriferen. Die in irgend einer Feuerung entwickelten Feuergase münden unter dem Zentrum der Ofensohle und verteilen sich von hier strahlenförmig in eine Anzahl von mit Gußplatten abgedeckten Kanälen nach der Peripherie. An der Peripherie münden diese radial gestellten Züge in Kanäle, die mit derselben parallel laufen, mit Gußplatten abgedeckt sind und die kurz vor dem Schnittpunkt mit dem nächsten radial verlaufenden Kanal in so viel gußeiserne Heizrohre münden, als Radialkanäle vorhanden sind. Die Heizung geschieht also durch die im Boden verlaufenden, mit Gußplatten abgedeckten Radial- und Peripheriekanäle, sowie die von den Peripheriekanälen abgehenden gußeisernen Heizrohre, welche im Holz eingebettet sind und die Rauchgase endlich mittels Krümmer, welche durch die Seitenwandungen gehen, abführen. Diese Art der Kaloriferenbildung läßt durch das leichte Undichtwerden der die Heizkanäle abdeckenden Gußplatten eine gewisse Menge Rauchgase in das Innere treten, wodurch die auf Seite 105 geschilderten Uebelstände bedingt werden.

II. Verkohlungsapparate für fast kontinuierlichen Betrieb.

Wir kommen nun zur zweiten großen Gruppe von Verkohlungsapparaten, welche im Gegensatz zu den bisher behandelten, rein periodisch arbeitenden, einen fast kontinuierlichen Betrieb zulassen.

Das kontinuierliche Verkohlen von Holz setzt eine ständige Entleerung der Holzkohle unter Luftabschluß voraus, denn eine längere Einwirkung von Luft würde die Ausbeute an Holzkohle infolge Verbrennen, eines mehr oder weniger großen Teiles derselben, reduzieren. Zwischen der Entleerung der Holzkohle im erkalteten Zustand (periodische Ver-

kohlung) und der ständigen Entnahme von Holzkohle aus einem Holzverkohlungsapparat (kontinuierliche Verkohlung) liegt die Entleerung der Holzkohle sofort nach vollendetem Abtrieb (fast kontinuierliches Verfahren).

Zur Ausführung des fast kontinuierlichen Verfahrens stehen uns zwei Wege offen:

- a) Die Holzkohle wird aus dem Verkohlungsapparat nach vollendetem Abtrieb, so schnell als möglich, in luftdicht abschließende, eiserne Behälter entleert, in denen sie unter Luftabschluß erkaltet. (Gruppe IIA a, IIA b und IIB a.)
- b) Die Holzkohle verbleibt im Verkohlungsapparat, welcher behufs Erkalten aus dem Ofen gehoben und dann durch einen solchen mit neuer Charge ersetzt wird. (Gruppe IIB a.)

Die bei Methode b zu transportierenden Gewichte setzen den Dimensionen der diesbezüglichen Verkohlungsapparate eine bestimmte Grenze.

Es ist auch einleuchtend, daß man nur relativ kleine Mengen Holzkohle von hoher Temperatur entleeren kann, ohne bedeutende Verbrennungsverluste zu erleiden. Alle Verkohlungsapparate mit sofortiger Entleerung der Holzkohle in besondere Abkühlbehälter können deshalb nur kleine Holzmenge fassen, wenn die Einfüllung des Holzes und die Entleerung der Holzkohle durch Handarbeit vorgenommen werden muß.

Die Gruppe II trennt sich der äußeren Form nach zunächst in 2 Untergruppen:

IIA = liegende Verkohlungsapparate,

IIB = stehende Verkohlungsapparate.

A. Liegende Verkohlungsapparate.

Die einfachste Form der Gruppe IIA stellen die in Deutschland, Österreich-Ungarn, Rußland und teilweise auch in den Vereinigten Staaten eingeführten kleinen, liegenden Retorten (siehe Fig. 2, S. 41) von 1000 mm Durchmesser und 3200 mm Länge dar, welche infolge der durch das Einwerfen der Holzscheite bedingten schlechten Beschickung nur ca. 1,5 m fassen und eine Abtriebsdauer von 12 Stunden haben. Der meist mittels Nut und Feder, sowie mit Hilfe von Klappschrauben oder Bügeln gegen die Retortenöffnung mit Lehm als Packungsmaterial abgedichteten, schmiedeeisernen oder gußeisernen Tür liegt ein gußeiserner, am Retortendeckel angenietet Stutzen zum Abführen der Destillate gegenüber. Als sonstige Einrichtung befindet sich in der Retorte eine halbkreisförmige Scheibe aus Eisenblech, welche sich gegen die hintere Wand der Retorte lehnt und im rechten Winkel an eine vorn zur Schleife umgebogene, aus Rundeisen gefertigte Führungsstange von der Länge der Retorte angenietet ist.

Sehr häufig liegen 2 Retorten in einer gemeinschaftlichen Feuerung, welche dann zwischen den Retorten angeordnet ist. Die Feuergase umspielen die Retorte teils von oben nach unten, teils aber auch umgekehrt. Im allgemeinen ist diese Beheizung nicht besonders gleichmäßig, zumal bei der Anordnung der Zirkulation der Heizgase von oben nach unten. Darum gibt man neuerdings, wenn man solche Liliput-Retorten überhaupt noch anlegt, jeder Retorte ihre eigene Feuerung und führt die Feuergase entweder wie bei einem Cornwalkessel in Zickzackform in der Längsrichtung der Retorte um dieselbe, oder man umspült sie mit Feuergasen, die unterhalb der Retorte eintreten und der Wölbung folgend nach oben entweichen.

Jede Retorte hat ihren aus Kupferrohr gebildeten Kühler, doch werden sehr häufig die Kühlsysteme zweier Retorten in einen gemeinschaftlichen Wasserbehälter zusammengelegt.

Zur Inbetriebnahme der Verkohlungsapparate dieses Types wird die von einer vorangegangenen Destillation noch rotwarne Retorte, in welcher sich die ausziehbare Scheibe aus Eisenblech befindet, durch Einwurf mit Holzschichten, meistens von 1 m Länge, befüllt und dann die Tür, nachdem die alte Lehm- und Sandpackung aus der Nute der Retortentür entfernt ist, mittels Lehm- und Sanddichtung geschlossen. Die Destillation beginnt schon nach kurzer Zeit und ist meist nach 12 Stunden (bei 1½ m Einfüllung) beendet, ohne die charakteristische, stürmische Destillationszeit großer Verkohlungsapparate zu zeigen.

Als Feuerungsmaterial können bei entsprechender Feuerungsanlage alle Brennmaterialien dienen.

Die unkondensierbaren Holzgase, welche von den Retortenkühlern kommen (näheres siehe auch S. 44), werden zumeist mit unter den Retorten verbrannt.

Sobald die Destillation beendet ist, d. h. wenn der Retortenhals (Verbindung zwischen Retorte und Anschlußrohr zum Kühler) kalt ist, wird ein viereckiger oder auch muldenförmiger auf einem Wagengestell platzierter oder selbst mit Rädern versehener, schmiedeeiserner Kasten von einem für die Aufnahme der Holzkohle genügend großen Fassungsraum unter die Retorte gefahren, die Tür derselben geöffnet und nun durch Vorwärtsbewegung der in der Retorte befindlichen Scheibe die glühenden Holzkohlen in den Behälter entleert. Ein Entflammen der Holzkohlen unterdrückt man durch Aufspritzen von Wasser. Der Kasten wird sofort durch einen bereitstehenden Deckel für Lehm- oder Sanddichtung luftdicht abgeschlossen und dann zur Abkühlstelle gefahren. Sobald der Platz vor der Retorte frei ist, wird die neue Füllung, welche auf einem Wagen bereitsteht, chargiert, und der Betrieb beginnt von neuem.

Nach dem Erkalten wird die Holzkohle aus den Abkühlkästen entleert, mittels eisernen Rechens oder auch durch ein Sieb in großstückige

und kleinstückige (sog. Stübbe) getrennt und auf Lager genommen oder in Säcke zum Verkauf gefüllt oder auch nach einem genügend langen Verweilen an der Luft lose in Eisenbahnwaggons oder andere Transportmittel für losen Transport verladen.

Der kleine Füllraum der Retorten erfordert für größere Leistungen auch eine große Anzahl Apparate, womit nicht nur eine hohe Kapitalanlage verbunden ist, sondern auch durch die vielen kleinen Feuerstellen ein relativ großer Brennmaterialverbrauch und durch das Hantieren mit den kleinen Holzmenngen auf einmal und dem zweimaligen Chargieren pro 24 Stunden auch hohe Kosten für Bedienung und Überwachung entstehen.

Die kurze Destillationszeit erfordert auch Holz von geringem Durchmesser, wodurch Anlagen mit kleinen Retorten erhebliche Unkosten für das Holznachspalten entstehen.

Um nun unter Aufrechterhaltung der viele Vorzüge darbietenden liegenden Form der Verkohlungsapparate größere oder große Holzchargen auf einmal verkohlen zu können, mußten Einrichtungen geschaffen werden, um auch große Holz- und Holzkohlequantitäten mit keinem größeren Zeitaufwand einzufüllen resp. zu entleeren, als solcher für die kleinen Retorten benötigt wurde.

England löste zuerst diese Frage durch Anwendung von Wagen, welche, beladen mit Holz, in die mit Schienen versehenen Retorten eingefahren und nach vollendetem Verkohlungsprozeß, nun gefüllt mit Holzkohle, in luftdicht verschließbare Abkühlkästen gezogen werden.

Mit dieser Konstruktion war die Wagenretorte (Gruppe II A b) geschaffen.

Während man in England nur bescheidene Füllmengen anwandte, wurden dieselben in den Vereinigten Staaten allmählich bis auf 50—60 rm ausgedehnt.

Verfasser, welcher die amerikanische, schmiedeeiserne „Wagenretorte“ von rechteckigem Querschnitt mit ihren Licht- und Schattenseiten Gelegenheit hatte, kennen zu lernen, hat diesen Apparat sowohl in bezug auf die äußere Form, als auch auf die Stabilität und gleichmäßige Beheizung derart vervollkommenet, daß die von der Firma des Verfassers hergestellte „Wagenretorte“ momentan wohl den leistungsfähigsten und billigsten Verkohlungsapparat darstellt, wenn die flüchtigen Destillate in erster Linie zu berücksichtigen sind.

Die Wagenretorte Fig. 11 setzt sich aus folgenden Hauptteilen zusammen:

1. dem liegenden, schmiedeeisernen Verkohlungsbehälter, durch Deckel und Tür oder auch durch 2 Türen verschlossen, versehen mit einem oder zwei seitlich, von oben oder auch von der Stirnseite abgehenden Übergangsstutzen und innen mit einem Schienenpaar zum Bewegen der Wagen ausgestattet;

2. der Feuerungsanlage zum Beheizen der Retorte;
3. dem mit der Retorte verbundenen Kühler für die Destillate;
4. dem vis-à-vis der Retorte aufgestellten und der Form derselben entsprechenden, zum Abkühlen der Kohlen dienenden schmiedeeisernen Behälter, welcher ein korrespondierendes Schienenpaar besitzt und meist mit je 2 Türen verschließbar ist;
5. den Verbindungsschienen zwischen 1 und 4;
6. der mechanischen Einrichtung zum Bewegen der Wagen;
7. den Wagen selbst.

Während der Tagesstunden wird das Holz auf die Wagen geschichtet, welche in der Regel 7,5 rm fassen. 4 Wagen à 7,5 rm machen eine Retortenfüllung aus. Mit Hilfe einer elektrisch oder auf irgend eine andere Weise angetriebenen Winde werden die 4 Wagen einzeln oder auch gekuppelt mittels eines Drahtseilzuges in die eben entleerte Retorte eingefahren, darauf wird die mit Nut und Feder abdichtende Tür geschlossen

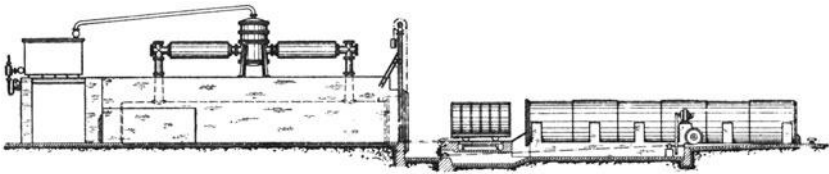


Fig. 11. Fast kontinuierlich arbeitender Verkohlungsapparat aus Schmiedeeisen mit Chargierung durch Wagen für Füllungen von 25–50 rm.

und dann kräftig geheizt, sei es mit den Gasen anderer in Betrieb befindlicher Retorten, sei es auf irgend eine andere Weise, die eine gleichmäßige Beheizung des ca. 15 m langen Verkohlungsapparates gestattet. Von dem Trockengehalt des Holzes und von der Art der Feuerungsanlage und der Art des Feuerns hängt der weitere Verlauf der Destillation ab.

Nach beendigter Destillation wird zunächst der Abkühlbehälter von den mit Holzkohle befüllten Wagen befreit, die Holzkohle in einen Kohleschuppen entleert und je nach Wunsch weiter behandelt. Die leeren Wagen kommen sofort zur Holzeinfüllstelle und dann in die Vortrockenkammern, welche, wenn man sie anwendet, gegenüber oder seitlich der Retorte aufgestellt sind. Sobald der Holzkohleabkühlbehälter, die sog. Kühlkammer, frei ist, wird die Tür der Retorte geöffnet, und nun der mit glühenden Holzkohlen gefüllte, aneinander gekuppelte Wagenzug (4 Wagen à 7,5 rm Holz) in die Kühlkammer gezogen und diese geschlossen. Die ganze Operation dauert bei sachgemäßer Einrichtung der Bewegungs- vorrichtung nur wenige Sekunden, so daß die Holzkohle kaum Zeit findet sich zu entzünden und keine größeren Verbrennungsverluste entstehen,

als wie bei den kleinen Retorten von nur 1,5 m. Alles hängt von dem guten Funktionieren der Verschlüßtüren, der Wagen und der Zugvorrichtung ab, und kleine Konstruktionsfehler, begangen aus mangelnder Erfahrung, bedeuten hier viel.

Ist der Wagenzug in der Kühlkammer untergebracht, und sind die Türen derselben geschlossen, so werden 4 neue mit Holz beladene Wagen, welche auf einem Nebengleis oder in der Vorwärmekammer bereitstehen, in die Retorte eingeschoben oder bei zweitürigen Retorten eingezogen, die Retortentür verschlossen und mit der Feuerung begonnen.

Die ganze Operation, bestehend in dem Entleeren der Kohlekühlkammer, dem Entleeren der Retorte, dem Befüllen der Retorte und Verschuß derselben, dauert mit eingübter Mannschaft, welche aus 4 Köpfen besteht, nicht länger als 30 Minuten.

Ist das Chargieren beendet, also bei einer 100 m Anlage und 4 Mann zum Chargieren nach 2 Stunden, so genügt 1 Mann pro Schicht zur Bedienung der Feuerungen und Beobachtung des Ganges.

Die Ersparnis an Arbeitslohn mit diesem Retortensystem ist, wie diese Zahlen dartun, ganz bedeutend und der Betrieb fast kontinuierlich (alle 24 Stunden nur 30 Minuten Unterbrechung), wodurch Ersparnisse an Anlagekapital und Brennmaterialverbrauch entstehen.

Man hat diesen Apparaten entgegengehalten, daß Verluste an Holzkohle durch ein teilweises Einäschern derselben beim Transport von der Retorte zur Kühlkammer entstehen. Bei richtiger Auswahl der Transportvorrichtung beträgt aber die Zeit, während welcher die Holzkohle der Luft exponiert ist, nur Sekunden, und die Praxis hat gezeigt, daß unter dieser Bedingung die Holzkohleausbeuten der Wagenretorten mindestens dieselben sind, als diejenigen, welche mit kleinen Retorten erhalten werden.

Über die Art und Weise der Beheizung wurden schon auf S. 106 Angaben gemacht.

Das System der Wagenretorte eignet sich auch, wie kein zweites, besonders zu der in neuerer Zeit von so vielen Seiten vorgeschlagenen Ausnutzung der Rauchgase der Retortenfeuerungen zum Vortrocknen des Holzes und der in den glühenden Holzkohlen aufgespeicherten Wärme zum Vorwärmen der unkondensierbaren Gase vor der Verbrennung.

Auf S. 88 ist nachgewiesen, daß ein Trocknen des Holzes mit den Abgasen der Retortenfeuerungen unmöglich ist, wenn man auf einen normalen Brennmaterialverbrauch reflektiert. Es kann sich nur um ein Vorwärmen handeln, indem man die mit Holz beladenen Wagen in eine Kammer plaziert, welche zwischen Retorte und Retortenschornstein liegt, und um welche die Rauchgase vor Eintritt in den Schornstein zirkulieren.

Um die Wärme der Holzkohle zum Vorwärmen der unkondensierbaren Gase auszunutzen, wird an der Innenwand der Kohlekühlkammer entlang ein Spiralrohr gewunden, durch welches die Holzgase geführt werden.

Die Chancen dieser Ersparnisse sind bereits auf S. 88 erörtert.

Da die mit den Wagensystemretorten erhaltbaren Ausbeuten der Holzdestillationsprodukte auf Grund praktischer, mit der gleichen Holzqualität erhaltener Ergebnisse größer sind als die mit kleinen Retorten erhaltenen, da außerdem die Holzkohlequalität eine bessere ist, und Wagenretorten endlich Holz von bedeutend größerem Durchmesser verkohlen können als kleine Retorten, da die Anlagekosten, bezogen auf die gleiche Leistung der Wagenretorten im Vergleich zu kleinen Retorten, niedriger, und auch die Bedienungskosten und der Brennmaterialverbrauch geringer sind, und dieses System jede Wärmeökonomie zur Anwendung bringen läßt, so möchte es Verfasser als das beste der bisher existierenden bezeichnen.

Ehe wir zur Gruppe der stehenden Verkohlungsapparate übergehen, sei hier noch an die Gruppe der „Drehretorte“ (II A c) der Kasseler Trebertrocknungsgesellschaft gedacht, die übrigens auch jetzt wieder von früheren „Treberleuten“ empfohlen wird. Dieselbe besteht aus einem liegenden, schmiedeeisernen Verkohlungszyylinder von 30—40 cm Inhalt, welcher in einer Feuerung rotiert und außerdem noch durch horizontale Heizrohre eine Wärmezufuhr ins Innere empfängt. Die Destillationsprodukte werden durch beim Rotieren sich systematisch öffnende Kontaktventile abgeleitet. Die rotierende Retorte war nur kurze Zeit im Betriebe, da bald nach ihrer Inbetriebnahme der Zusammenbruch der Trebertrocknungsgesellschaft in Kassel stattfand. Diese kurze Zeit hatte aber schon gezeigt, daß die rotierende Retorte nicht brauchbar ist, wenn man auf gute Holzkohle — und dieses ist man bei der Verkohlung des Scheitholzes immer — angewiesen ist. Dagegen waren die Ausbeuten an flüchtigen Destillationsprodukten sehr gute. Heute ist die Retorte nach dem Wissen des Verfassers nur noch in einer belgischen Fabrik zum Verkohlen von Extraktionsrückständen im Betriebe.

B. Stehende Verkohlungsapparate.

Die schmiedeeisernen Verkohlungszyylinder der Gruppe IIB haben entgegen der Gruppe IIA eine stehende Anordnung, wie wir solche bereits bei dem Müllerofen (IA c) kennen lernten. Wie bei den liegenden Verkohlungsapparaten, so sind auch bei der Gruppe IIB zwei Formen vorhanden, von denen IIBa mittels Handarbeit gefüllt und entleert wird, IIBb dagegen auf mechanische Weise. Doch bedingt die mechanische Befüllung und Entleerung der Gruppe IIBb von Verkohlungsapparaten nicht — wie bei Gruppe IIAb — auch die Zulässigkeit von großen Dimensionen, da bei den im Gebrauch befindlichen Apparaten die Füllung und Entleerung nicht mittels besonderer Einsätze (Wagen, Körbe usw.) geschieht, sondern durch ein Einsetzen und Ausheben des Verkohlungs-

apparates selbst. Das relativ schwere Füllgewicht dieses Apparates steht großen Dimensionen entgegen.

[^] Die einfachste Form des stehenden Verkohlungsapparates (II Ba) besteht in einer Vertikal-Retorte, welche oben mit einem Deckel abschließbar ist und unten eine Entleerungsöffnung für die Holzkohle besitzt. Der untere Teil der Retorte läuft in einem Konus aus, welcher senkrecht durch das Mauerwerk hindurch und — ähnlich stehenden Extraktionsapparaten — durch einen horizontal liegenden Bügelverschluß luftdicht abgeschlossen werden kann.

Andere Formen sind unten knieförmig umgebogen, gehen mit dem schwach verjüngten Knie durch das Mauerwerk seitlich hindurch und sind hier mit einem vertikal sitzenden Bügelverschluß versehen. Retorten dieser Art werden „Schnabelretorten“ genannt und wurden von der im Jahre 1901 in Konkurs geratenen Trebertrocknungsgesellschaft eingeführt. Noch heute sind dieselben in ehemaligen Tochtergesellschaften dieses Unternehmens, z. B. in Rußland, im Betrieb.

Die Beheizung der stehenden, stationären Retorten (II Ba) geschieht fast immer in der Weise, daß die Retorte in einem Ofen eingesetzt ist, dessen Sohle ein Gittergewölbe bildet. Unterhalb des Gittergewölbes befindet sich die Feuerung. Die Feuergase passieren die Schlitze des Gewölbes und treten dann in Kanäle zum Abführen der Rauchgase ein, welche an möglichst hochgelegener Stelle an der Peripherie des Ofens verteilt sind und mit dem Schornstein kommunizieren.

Der Abzugsstutzen für die Destillate befindet sich meistens am höchsten Punkte der Retorte, seltener — wie bei der Verkohlung von Nadelholz — an tiefster Stelle.

Die Befüllung der Retorte geschieht entweder primitiv und mit geringer Raumausnutzung des Holzes durch einfaches Einwerfen, oder es werden vorher Holzbündel, welche genau dem Durchmesser der Retorte entsprechen, geschnürt und diese dann in die Retorte eingelassen. Das Entleeren nach vollendetem Abtrieb wird vorgenommen, indem man einen eisernen Behälter von entsprechender Größe unter die Retorte fährt, den Bügelverschluß öffnet, wobei unter Nachhilfe mit entsprechend geformten Haken die Holzkohle in den Behälter fällt. Dieser wird — genau wie für den Apparat II A a beschrieben — mit einem Deckel luftdicht verschlossen und darin die Kohle zum Erkalten gebracht.

Die Vorteile dieses Apparates gegenüber der Form II A a bestehen darin, daß man demselben wegen der leichteren Ausführbarkeit des Beschickens und Entleerens etwas größere Dimensionen geben kann (z. B. 4 m Füllung).

Weit verbreiteter ist die bewegliche Form der stehenden Retorte (II B b), Fig. 12, welche speziell in Frankreich, Belgien und Italien ihre Heimat hat, die aber auch in Österreich-Ungarn und Deutschland in An-

wendung ist. Das Prinzip dieses Verkohlungsapparates ist schon oben erwähnt und dadurch gekennzeichnet, daß man den Verkohlungszyylinder außerhalb des VerkohlungsOfens mit Holz füllt, mit Deckel verschließt.

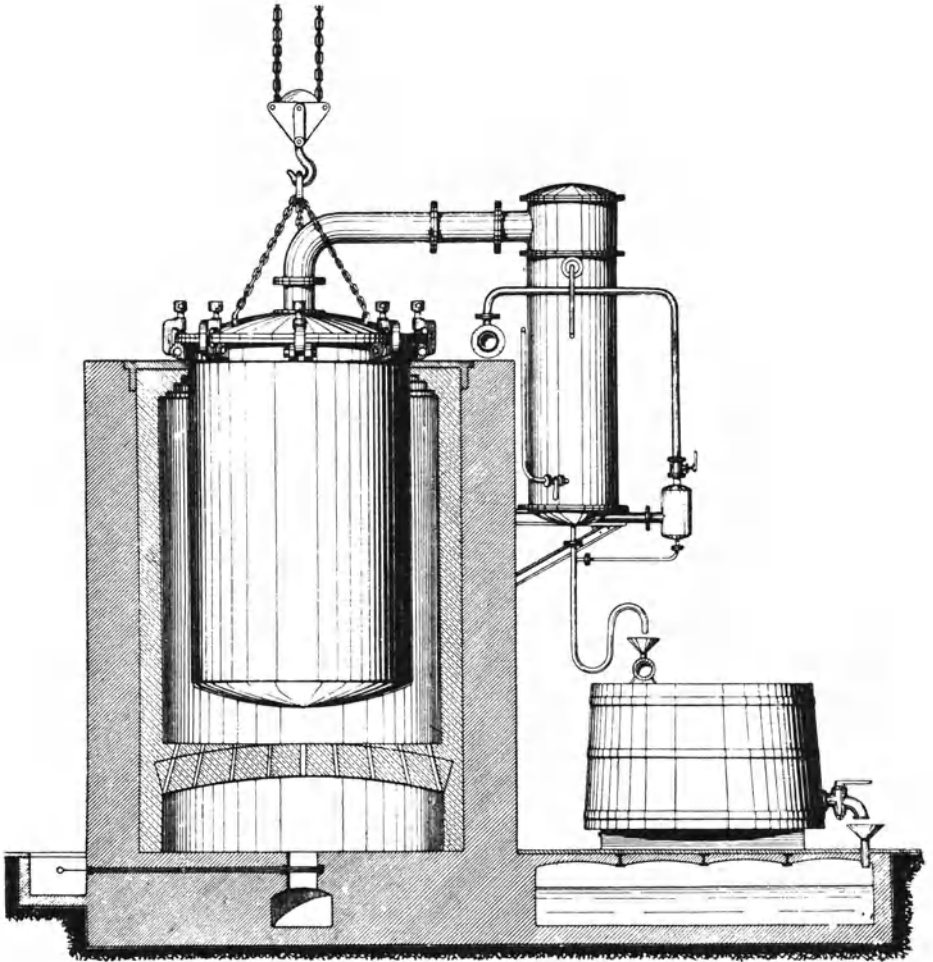


Fig. 12. Bewegliche, stehende Retorte aus Schmiedeeisen für Füllungen bis 5 rm.

und nun die gefüllte Retorte mittels irgend einer mechanischen Vorrichtung in den Ofen einsetzt und endlich den am Deckel befindlichen Übergangsstutzen durch ein bewegliches Kupferrohr mit Muffe mit dem Kühler verbindet, wobei Lehm als Dichtungsmaterial zur Verwendung kommt. Seltener kommt ein hydraulischer Verschluß in Anwendung. Nach be-

endetem Destillationsprozeß wird die Verbindung mit dem Kühler gelöst und die Retorte samt Deckel ausgehoben, der Deckelstutzen lose verschlossen und nun die Retorte vor der Holzkohleentleerungsstelle horizontal zum Abkühlen gelagert. Ist der Kühlprozeß beendet (d. h. nach 12 bis 16 Stunden Lagerzeit), so wird der Deckel abgenommen, die Holzkohle entleert und nun die Retorte an die Füllstelle transportiert. Gewöhnlich lagert man die ausgehobene Retorte auf einem eisernen Wagen, dessen Unterbau der Retorte entsprechend geformt ist. Auf diesem Wagen liegend, kommt die Retorte, welche gewöhnlich 5 rm Holz faßt, in das Füllhaus. Hier wird das Holz meistens mittels Kreissäge und Spaltkeil (siehe S. 73, Fig. 3) zugeschnitten und sehr sorgsam in die Retorte eingeschichtet. Vom Füllhaus gelangt die geschlossene Retorte — immer bewegt mit Wagen auf Gleisen — in das Retortenhaus. Die einzelnen Öfen werden in einer Reihe nebeneinander angeordnet, und verläuft dieser Ofenreihe entlang der meistens elektrisch betriebene Kran, welcher den Transport zur Längsrichtung und zur Querrichtung zuläßt. Mittels des Kranes wird die Retorte aus der horizontalen Lage zunächst in die vertikale übergeführt, dann hochgezogen und über den vor der Ofenreihe sich entlang ziehenden Gang hin zur Einsatzstelle transportiert. Durch eine mechanische Einrichtung wird der Quertransport unterbrochen, sobald die Retorte senkrecht über dem offenen Ofenraum steht, in welchen sie eingesenkt werden soll. Das Ausziehen geschieht in ähnlicher Weise. Beim Niederlassen der Retorte wird dieselbe von der vertikalen Stellung allmählich in die horizontale gebracht, wobei entsprechende Vorkehrungen vorhanden sein müssen, um ein Ausrutschen der glühenden Retorte oder des sie aufnehmenden Wagens nicht vorkommen zu lassen.

Auch für dieses System gilt dasselbe, was für die Wagenretorte bereits erläutert wurde. Alles hängt von dem guten Funktionieren des relativ komplizierten Transportes ab. Vollzieht sich derselbe sicher und mit keiner zu großen Bedienungsmannschaft, so muß man diesem System manche gute Eigenschaft zuerkennen.

Der Fassungsraum innerhalb der Retorte wird bei keinem anderen System so gut ausgenutzt, wie gerade bei den stehenden, beweglichen Retorten. Dies hängt mit dem Füllen derselben in kaltem Zustande zusammen.

Bei einer gut ausgebildeten Transporteinrichtung sind die Bedienungskosten der stehenden, beweglichen Retorten wesentlich geringer als die der kleinen, liegenden Retorten II A a.

Nachteile sind die häufigen Undichtigkeiten der beweglichen Verbindungsrohre zwischen Retorte und Kühler, wenn man die einfache Verbindung mittels Muffe und Lehmdichtung anwendet. Andere, bessere Verbindungen sind wohl möglich, stellen sich aber wegen der jeden Tag 1—2 mal zu erneuernden Packungen zu teuer. Der ständige Wechsel

zwischen heiß und kalt ist, sowohl für das Mauerwerk als auch für die Nietung des Retortenbleches, schädlich. Ein häufiges Undichtwerden von Mauerwerk und Retorte ist die Folge des ständigen Temperaturwechsels, abgesehen von dem entsprechend vermehrten Brennmaterialverbrauch. Derselbe wird noch durch die Beschaffung der nicht unerheblichen Kraft vermehrt, welche das Bewegen, speziell das Heben, der Retorten mittels des Kranes bedingt.

An Stellen, wo die hierzu erforderliche Kraft nicht durch Wasser, sondern mittels Dampf erzeugt werden muß, ist der Faktor nicht zu vernachlässigen.

Die mindestens in Duplo notwendige Anzahl der Retorten, die Wagen zum Transport derselben außerhalb des Retortenhauses, die Transportvorrichtung selbst, das hohe Retortenhaus bedingen relativ hohe Anlagekosten; der schnelle Temperaturwechsel bringt relativ hohe Abnutzung von Öfen und Retorten mit sich.

III. Verkohlungsapparate für kontinuierlichen Betrieb.

Alle bisher behandelten Formen von Verkohlungsapparaten verarbeiteten eine bestimmte, auf einmal eingefüllte Holzmenge, die nicht erneuert wurde, ehe der Prozeß vollendet war, d. h. die Arbeit war eine mehr oder weniger periodische.

Wir kommen nun zu der Gruppe von Verkohlungsapparaten, welche gestattet kontinuierlich Holz einzufüllen und kontinuierlich Kohle zu entnehmen, alle Operationen ausführbar ohne jede Unterbrechung.

Die Wagenretorte ließ uns bereits ein System kennen lernen, welches fast kontinuierlich arbeitet.

Nichts weiter als eine in bezug auf das kontinuierliche Arbeiten ausgebildete Wagenretorte stellt das einzige — nach dem Wissen des Verfassers — im Betrieb befindliche, völlig kontinuierlich arbeitende System von Gröndal, D. R. P. 112932, dar.

Dieses System ist in Form einer Versuchsanlage in Ala (Schweden) in praktischem Betrieb, soweit periodische Inbetriebnahmen behufs Vorführung hierzu zu rechnen sind.

Das Gröndalsche System findet durch Fig. 13, S. 136, eine schematische Darstellung, und beim Vergleich mit Fig. 11, S. 129, sieht man sofort die Familienähnlichkeit.

Die Gröndalsche Retorte setzt sich aus folgenden Hauptteilen zusammen:

A = ein gemauerter Vorraum, gegen Raum B und nach außen durch je einen Schieber abgesperrt und genügend groß zur Aufnahme eines Wagens von ca. 3,50 m Länge, 1500 mm Breite und 2000 mm Höhe.

B = ein ca. 38 m langer, 2,6 m hoher und 1,95 m breiter Vortrockenraum, welcher nach den Räumen *A* und *C* zu durch je einen Schieber abgesperrt, nach *C* zu aus Schmiedeeisen, nach *A* zu aus Mauerwerk gebildet ist und welcher in der schmiedeeisernen Partie von den Rauchgasen der Feuerung *J* umspült wird. Die Feuergase treten nach Umspülung des schmiedeeisernen Mantels von *B* in die gemauerte Partie von *B*, dabei mit dem Holz in direkte Berührung kommend.

C = der ca. 26 m lange und im Profil dem Vortrockenraum gleiche, aus Schmiedeeisen gebaute, eigentliche Verkohlungsraum, welcher durch eine sich nach oben öffnende Schiebetür gegen den Holzkohleabkühlraum *D* und gegen den Vortrockenraum *B* abgesperrt werden kann, welcher von den Feuergasen umspült ist und durch Rohr *c* mit der Kondensationsanlage *H* in Verbindung steht.

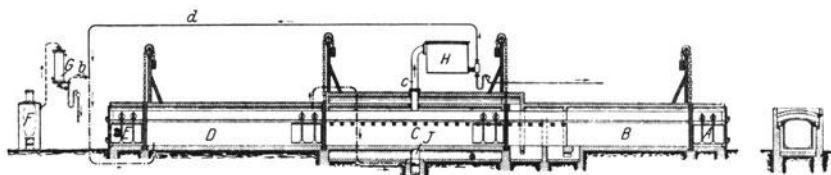


Fig. 13. Kontinuierlich arbeitender Verkohlungsapparat nach Gröndal, D. R. P. 112932.

D = die ca. 20 m lange gemauerte Holzkohleabkühlvorrichtung vom Profil wie *C*, welche von den unkondensierbaren Gasen der Kondensationsanlage *H* und den Generatorheizgasen von *F* vor ihrer Verbrennung in *J* durchzogen wird. Die Heizgase nehmen dabei die Wärme der Holzkohle auf und kühlen dieselbe ab.

E = der gemauerte Raum mit gegen *D* und nach außen absperrenden Schiebern.

F = Generator zum Erzeugen von Heizgas aus Sägemehl.

G = Kühler zur Ausscheidung der Wasserdämpfe aus dem Generatorgas.

H = Kondensationsanlage zur Verflüssigung der aus *C* aufsteigenden Holzdestillationsprodukte.

Zur Einbringung des Holzes werden die mit Holz beladenen Körbe bzw. Wagen in den Vorraum *A* eingebracht, von wo dieselben mittels der Räder und Schienen, die sich durch den ganzen Apparat zu beiden Seiten und an der Decke hinziehen, durch das ganze System bewegt werden.

Die Außentür wird geschlossen und die Verbindungstür von *A* nach *B* geöffnet. Mittels einer mechanischen Zngvorrichtung gleitet nun der eiserne Holzkorb in den Trockenraum *B*. Diese Bewegung wiederholt sich von *B* nach *C*, von *C* nach *D*, von *D* nach *E* und endlich von *E*

ins Freie. Sobald die Körbe sich einem Schieber nähern, ertönt ein elektrisches Glockensignal, welches das Öffnen und Schließen der diversen Schieber reguliert.

Das nasse Holz tritt also aus dem doppeltürigen Vorraum *A* in den gemauerten Teil des Vortrockners *B*, in welchem das nasse Holz der direkten Einwirkung der von der Feuerung *J* kommenden Fuchsgase, welche aber bereits einen großen Teil ihrer Wärme abgegeben haben, exponiert wird. Im weiteren Vormarsch gelangt das Holz in den aus Schmiedeeisen gefertigten Teil des Vortrockners, welcher hier von den heißen Fuchsgasen umspült wird. Die Fuchsgase umspülen also den schmiedeeisernen Teil des Vortrockners, das Holz und sich erwärmend, und treten dann erst in den gemauerten Teil in das Innere, wo sie direkt auf das Holz einwirken. Die nächste Etappe bildet der Durchmarsch durch den Verkohlungsapparat *C*, welcher mit der Kondensationsanlage *H* in Verbindung steht und von Feuergasen durch Spiralzüge geheizt wird. Die Feuergase kommen von der Feuerung *J*, worin ein Gemisch der Holzgase (aus *C*) und Generatorgase (aus *F*) verbrannt wird. Da die beiden Gase, welche Sauerstoff nicht enthalten sollten, durch die Wirkung der beiden Kühler *H* und *G* nur mit Lufttemperatur in der Feuerungsanlage zur Verbrennung kommen würden, so werden dieselben, um bedeutende Wärmeverluste zu vermeiden, vor der Verbrennung vorgewärmt. Dies geschieht durch Vereinigung der Rohre *b* (von *G* kommend und abgekühltes Generatorgas führend) und *d* (von *H* kommend und abgekühltes Holzgas führend) und Einführung des Gasmisches in die Holzkohleabkühlkammer *D*, welcher die mit glühenden Holzkohlen gefüllten Körbe zugeführt werden. In der Kammer *D* findet nun ein Wärmeaustausch in dem Sinne statt, daß die Holzkohle ihre Wärme an das Heizgasgemisch abgibt, sich dabei allmählich abkühlend und die Heizgase vorwärmend.

Gröndal hat sich bei der Konstruktion seiner Retorte — dies muß wohl ohne weiteres zugegeben werden — aller modernen Errungenschaften der älteren und neueren Zeit geschickt bedient.

Er hat die Wagen der zuerst in Amerika angewandten, großen, liegenden Retorten zum Bewegen des Holzes durch alle Abteilungen des über 100 m langen Verkohlungsapparates herangezogen und alle Wärmequellen nach Möglichkeit ausgenutzt.

Prinzipiell bietet die ganze Anordnung aber nichts neues. Die Verwendung von Wagen zum kontinuierlichen Bewegen des Holzes durch den Verkohlungsapparat und seine Nebenteile, die Anwendung eines Vorwärmers, Einfahren und Ausfahren der Wagen ohne Betriebsunterbrechung, das Vortrocknen und sogar Details für die Schiebetüren finden sich schon in dem bereits vor 20 Jahren publizierten Werke „Traité de la Carbonisation des Bois en Forêts par E. Drommart, Ingénieur civil, Paris, J. Herzel & Comp., Rue Jacob 18“ auf S. 75 ganz ausführlich beschrieben,

und hat die Erteilung eines deutschen Patentes wohl nur aus Unkenntnis dieser Literaturstelle stattfinden können.

Auch die Abkühlung der Holzkohle mittels unkondensierbarer Abgase ist schon lange bekannt, denn in Annengands „Genie industriel 1801“ wird schon diese von Autier an einem Holzverkohlungssofen in Breins bei Bellay benutzte Einrichtung beschrieben.

Die einzelnen Stationen des Gröndalschen Apparates sind also schon viele Jahre vorher in der Literatur beschrieben und deshalb nicht als neu anzusprechen.

Immerhin ist die ganze Zusammenstellung wohlgedacht, nur fragt es sich, ob der Betrieb wirklich so glatt durchgeführt werden kann, wie dies oben in der Beschreibung möglich war.

Der Gröndalsche Apparat hat große Ähnlichkeit mit den Wagenretorten und unterscheidet sich von denselben und ihren Nebenapparaten zur Vorwärmung des Holzes, zur Vorwärmung der Gase und zur Abkühlung der Kohlen dadurch, daß die Wagenretorte keine ständige Zufuhr von Holz und keine ständige Entnahme von Holzkohle erlaubt.

In allen übrigen Punkten sind beide Apparateformen ziemlich gleich, auch in bezug auf ihre Leistung, Erfordernisse für Bedienung und Anlagekosten.

Trotzdem die Gröndalretorte schon seit 1903 versuchsweise im Betrieb ist, so hat sich dieselbe doch nicht eingeführt.

Die Ursache dürfte in der Komplikation zu suchen sein, die ein Apparat mit einem derartigen Ineinandergreifen der einzelnen Operationen notwendigweise haben muß. Eine Störung an einer Stelle bedingt die Störung des ganzen Organismus und kann den Stillstand der Operation bedingen, also Zustände hervorrufen, die bei einem Prozeß, wie dem der Holzdestillation, einfach unhaltbar sind.

Man denke nur an das Entflammen der Holzkohle, falls die Generatorgase sauerstoffhaltig, wie leicht möglich, in den Abkühlraum eintreten, oder an das Entflammen des Holzes in den Trockenkammern, an den unvermeidliche Verluste verursachenden Luftzutritt in das Innere des Apparates beim Einfahren und Ausfahren der Wagen, das event. Versagen der Schiebetüren und die sich daraus ergebenden Konsequenzen — und man muß zugeben, daß ein kontinuierlich nebeneinander verlaufendes Vortrocknen des Holzes, Verkohlen des Holzes und Abkühlen der Holzkohle unter Ausnutzung aller Wärmequellen Begleiterscheinungen mit sich führen muß, die geeignet sind, die Vorteile der kontinuierlichen Verkohlung mehr als aufzuheben.

Nun noch ein Wort bezüglich der wärmeökonomischen Verhältnisse.

Auf S. 91 ist zahlenmäßig nachgewiesen, daß die durch Ausnutzung der in den Holzkohlen aufgespeicherten Wärme zur Vorwärmung der Holzgase und der sonst mit den Fuchsgasen verloren gehenden Wärme

zur Vortrocknung des Holzes gewonnenen Wärmemengen noch nicht 5 0/0 derjenigen ausmachen, welche für das Verkohlen des Holzes und die Aufarbeitung der Destillate bei normalem Brennmaterialverbrauch nötig sind.

Man muß sich also fragen, ob diese 5 0/0 Brennmaterialersparnis, welche die Ausnutzung der obengenannten Wärmequellen gestattet, es wirklich wert erscheinen lassen, kostspielige und umfangreiche Apparate aufzustellen und dadurch den Betrieb bedeutend zu komplizieren, also unsicherer zu machen.

Die Gröndalsche Retorte hat die schon früher bekannte, kontinuierliche Destillation des Holzes einen Schritt weiter gebracht. Die Praxis muß es aber noch entscheiden, ob die Frage der kontinuierlichen Destillation damit gelöst ist.

Wir kommen nun zu einem anderen kontinuierlichen Verkohlungsapparat III B, welcher aber mehr einem Heizgaserzeuger ähnelt, da derselbe Holzkohle nicht gewinnen läßt, also einen „Holzgasgenerator“ mit teilweiser Gewinnung der flüchtigen Destillationsprodukte darstellt.

Schon der Umstand, daß der Apparat Holzkohle nicht gewinnen läßt, diktiert den Verwendungszweck. Ein Apparat dieser Art wird nie dazu genommen werden, Holz zu verkohlen, welches eine verkäufliche Holzkohle liefert, wenn nur überhaupt die Holzkohle Absatz findet.

Der kontinuierlich arbeitende „Holzgenerator“ wird daher in 2 Fällen zur Anwendung kommen:

1. wenn die Möglichkeit der Holzkohleverwertung ausgeschlossen ist,
2. wenn billige Holzsortimente vorliegen, deren Form eine unverkäufliche Holzkohle geben würde.

Der erste Fall dürfte nicht häufig vorkommen, denn nur unter ganz selten vorkommenden Bedingungen würde die Einrichtung einer Holzverkohlungsanlage unter solchen Verhältnissen ernstlich in Frage kommen können.

Meistens wird es der zweite Fall sein, also die Ausnutzung billiger, eine unverkäufliche Holzkohle liefernder Holzsortimente (wie faules Holz, dünne Äste, Rinde, Sägeabfälle, die mehr oder weniger kleinstückige oder pulverförmige Kohle erwarten lassen), der zur Aufstellung von Holzgeneratoren veranlassen könnte.

Diese Art Abfälle liefern die flüchtigen Destillate genau wie das Mutterholz, und deshalb ist es vorzuziehen, sie nicht direkt zu verbrennen, wobei Nebenprodukte irgend welcher Art nicht zu erhalten sind, sondern sie zu „entgasen“, um dann die rückständige, glühende Holzkohle unter Einwirkung von zur Bildung von Holzkohlegeneratorgas zulässigen Luftmengen zu „vergasen“.

Holzgas, gewonnen durch die trockene Destillation des Holzes mittels heißer Generatorgase, Generatorgas, gewonnen durch Einwirkung

140 Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten usw.

einer beschränkten Luftmenge auf glühende Holzkohlen, ferner dampfförmige Destillationsprodukte des Holzes (Holzessig und Holzteer), und endlich die geringen Mengen Asche sind das Resultat der Verarbeitung von Holz in Generatoren unter Gewinnung der Nebenprodukte.

Der Prozeß stellt eine trockene Destillation des Holzes mit partiellem Luftzutritt dar unter Erzeugung von Heizgas (an Stelle von Holzkohle) und Holzessig, sowie Holzteer, soweit solche nicht verbrannt werden.

Die einfachste Form eines Holzgasgenerators unter Gewinnung der Nebenprodukte besteht in einem gemauerten Schacht (siehe Fig. 14), welcher unten durch einen Rost abgeschlossen ist (siehe Berg- und Hüttenm.,

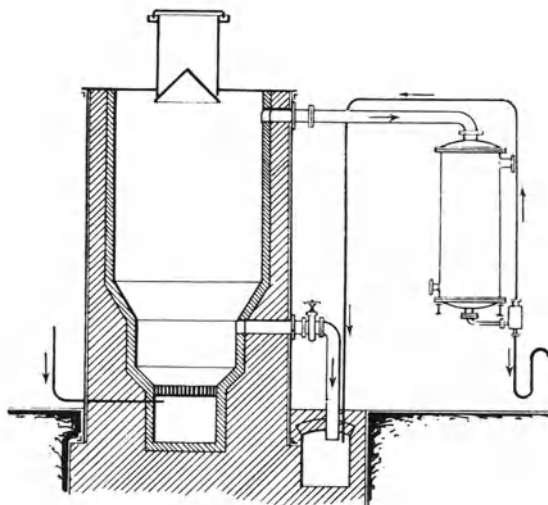


Fig. 14. Kontinuierlich arbeitender Verkohlungsapparat aus Schmiedeeisen mit Luftzutritt ins Innere (Holzgenerator).

Jahrbuch 1892, S. 81) und oben den bekannten Doppelverschluß trägt, um das Holz von Zeit zu Zeit ohne Unterbrechung des Betriebes einfüllen zu können. Vom obersten Punkte aus entweichen die Gase und die Dämpfe, um in die Kondensationsanlage einzutreten.

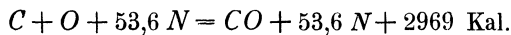
Zu Betriebsbeginn wird das Unterteil mit Holzkohle gefüllt, diese entzündet und, sobald eine genügend hohe Schicht Holzkohle vorhanden ist, mit dem kontinuierlichen Eintragen des lufttrockenen angenommenen Holzes und mit der Zufuhr regulierter Luftmengen begonnen.

Analysen über die Zusammensetzung des aus Holzgeneratoren mit Gewinnung der Nebenprodukte entweichenden Gas- und Dampfgemisches liegen leider nicht vor, um an der Hand derselben den kalorimetrischen Effekt zahlenmäßig festzustellen.

Es bleibt deshalb nur übrig, den Holzgenerator und dessen Wirkung vom theoretischen Standpunkt unter Annahme der günstigsten Bedingungen zu betrachten.

Es wird angenommen, daß sich im Unterteil des Generators glühende Holzkohle befindet, und daß der Kohlenstoffgehalt der Füllmasse und mit ihm die Temperatur von unten nach oben abnehmend ist. Unten befindet sich Holzkohle, oben befindet sich frisches, lufttrockenes Holz, dazwischen alle Stadien, die frisches Holz bis zur Verkohlung durchmacht.

Der Übergang des Kohlenstoffes in theoretisches Generatorgas nach der Formel:



findet nur bei Temperaturen von ca. 1000° C. statt, und kann deshalb für diese Bildung nur der Teil des Generators in Frage kommen, der mit glühenden Holzkohlen von dieser Temperatur gefüllt ist.

Daneben spielen sich noch eine Reihe anderer Reaktionen ab, die teils durch den Wasserdampfgehalt der Luft, teils durch andere, komplizierte und bis jetzt noch nicht geklärte Vorgänge eingeleitet werden. und die bedingen, daß das durch Einwirkung beschränkter Luftmengen auf Holzkohle entstehende Gas nicht nur Kohlenoxyd und Stickstoff, sondern daneben auch noch Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff usw. enthält.

Ebelmen (Die chemische Technologie der Brennstoffe von F. Fischer, II, S. 312) untersuchte Generatorgas aus Holzkohle und fand in Volumprozenten:

63,4	%	N	
33,3	"	CO	}
0,5	"	CO ₂	
2,3	"	H	
			33,8

Da nun lufttrockenes Holz 25 % Holzkohle von 80 % C gewinnen läßt, so entsprechen 100 kg lufttrockenes Holz = 20 kg Kohlenstoff. 1 cbm Kohlenoxyd bezw. Kohlensäure enthält 0,5395 kg C. mithin entsprechen 20 kg C = $\frac{20}{0,338 \cdot 0,5395} = 110$ cbm Holzkohlegeneratorgasen der von Ebelmen gefundenen Zusammensetzung.

Die 110 cbm Generatorgase setzen sich zusammen aus:

70	cbm	N	
36,6	..	CO	mit einer Bildungswärme von 36,6 . 1327 = + 48568,
0,55	..	CO ₂ " " 0,55 . 4334 = + 2383.
2,5	"	H " " 2,5 . 850 = - 2125,

und besitzen eine Eigenwärme von annähernd 48000 Kal.

Die mit dieser Eigenwärme ausgestatteten Gase steigen aus der Zone der glühenden Holzkohle auf und durchstreichen das dartüberliegende ständig erneuert werdende Holz. Dabei spielen sich dieselben Vorgänge ab, welche wir für die mit direkter Wärmezufuhr arbeitenden Verkohlungsöfen kennen lernten.

142 Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten usw.

Es tritt eine Entgasung, d. h. trockene Destillation des Holzes unter Bildung von Holzkohle, Holzgasen, Holzessig und Holzteer ein.

Zur Entgasung von 100 kg lufttrockenem Holz sind nun auf Grund praktischer Ergebnisse, wobei nur die effektiv übertragenen Wärmemengen berücksichtigt worden sind,

6,25 kg Steinkohle à 3500 Kal. (bei nur 50% Aus-	
nutzung	= 21875 Kal.
15 cbm Holzgase à 864 Kal. (siehe S. 47)	= 12960 „
	mindestens = 34835 Kal.
erforderlich, so daß	48000 Kal.
	— 34835 „
	13165 Kal.

der Generatorgaseigenwärme für andere Zwecke nutzbar bleiben.

Um nun die 13165 Kal. nicht zu verlieren, muß man den aus der Holzkohlezone aufsteigenden Strom von Generatorgasen an zwei verschiedenen Stellen aus dem Apparat entnehmen, nämlich:

- aus einer im unteren Teil des Generators liegenden, welche unvermishtes Generatorgas mit hoher Temperatur liefert und
- aus einer vom höchsten Punkt des Generators abgehenden Stelle, welche das Gemisch von Generatorgas, Holzgas (Zusammensetzung siehe S. 46), Holzessigdämpfen und Teerdämpfen zum Kühler führt, in welchem die Dämpfe durch Abkühlen kondensiert werden.

Die untere Gasaustrittsstelle liefert ein Gas, welches die von Ebelmen gefundene Zusammensetzung hat, die obere dagegen ein Gemisch dieses Gases mit Holzgas von der ungefähren Zusammensetzung:

54,0% <i>N</i>
32,5 „ <i>CO</i>
10,0 „ <i>CO₂</i>
2,4 „ <i>H</i>
0,5 „ <i>CH₄</i>

Beide Gase unterscheiden sich aber nur sehr wenig in ihrem Heizwert, welcher ca. 1060 Kal. beträgt.

Da 100 kg lufttrockenes Holz = 15 cbm Holzgase (durch Entgasung) liefern, so repräsentiert die Summe des Heizwertes beider Gase 125 cbm × × 1060 Kal. = 132500 Kal. Hierzu kommt noch die Eigenwärme der aus dem unteren Gasaustritt abgezweigten Gase, welche maximal 13165 Kal. beträgt. Diese können aber nicht voll ausgenutzt werden, da Gaserzeugungsstelle und Gasverbrennungsstelle räumlich getrennt liegen. Die Entgasung und Vergasung von 100 kg lufttrockenem Holz kann daher unter den obengenannten, günstigsten Bedingungen nicht mehr als einen Heizwert von 140000 Kal. liefern, während der Heizwert des Holzes 300000 Kal. beträgt.

Man sieht, daß ein Holzgenerator mit Gewinnung der flüchtigen Destillate infolge der notwendigen Abkühlung der Hauptmenge der Gase kein rationell arbeitender Wärmeerzeuger ist.

Die 140000 Kal. pro 100 kg lufttrockenem Holz können aber keineswegs als Wärmeüberschuß gelten, denn sie müssen zur Aufarbeitung der 45 kg Holzessig, welche 100 kg lufttrockenes Holz ergeben, und welche erfahrungsgemäß 122000 Kal. erfordern, auf essigsauren Kalk und Holzgeist dienen. Es bleibt demnach nur ein Wärmeüberschuß von

$$\begin{array}{r} 140000 \text{ Kal.} \\ - 122000 \text{ „} \\ \hline = 18000 \text{ Kal.} \end{array}$$

Aber auch mit diesen wird nur dann zu rechnen sein, wenn das Generatorgas wirklich mit einem so hohen Gehalt an Kohlenoxyd austritt, wie oben nach Ebelmen angenommen ist.

Der Holzgasgenerator ergibt also praktisch nur die Wärmemengen, welche zur Aufarbeitung des erhaltenen Holzessigs nötig sind, liefert also kein anderes Resultat, als wenn beim Retortenbetrieb die erhaltene Holzkohle wieder zum Verkohlen des Holzes und zur Dampferzeugung verwendet werden würde.

Da 100 kg Holz beim direkten Verbrennen 300000 Kal. liefern, beim Entgasen und Vergasen unter Abkühlung der Hauptmenge der Gase aber nur 140000 Kal., so leuchtet ein, daß der Generator weit davon entfernt ist, ein vorteilhaft arbeitender Wärmeerzeuger zu sein.

Während man nun bei der direkten Verbrennung des Holzes keinerlei verwertbare Produkte erhält, liefert der Holzgenerator ca. 75—80 % der sonst bei der Entgasung und Verkohlung von Holz erhältlichen Produkte.

100 kg lufttrockenes Buchenholz liefern unter der Annahme, daß einmal die Holzkohlen das gesamte Brennmaterial decken, das andere Mal die Generatorgase:

Produkte	Beim Verkohlen in Retorten	Beim Entgasen und Vergasen im Holzgenerator
Essigsaurer Kalk von 80 %	7,5 kg à 23 Pf. = 1,72 M.	5,5 kg à 23 Pf. = 1,26 M.
Holzgeist von 100 %	1,5 „ „ 50 „ = 0,75 „	1,0 „ „ 50 „ = 0,60 „
Teer	5,0 „ „ 3 „ = 0,15 „	4,0 „ „ 3 „ = 0,12 „
	2,62 M.	1,88 M.

Erfahrungsgemäß betragen ferner die gesamten Unkosten (Verbrauch an Kalk, Löhne, Verwaltung, Amortisation, Reparaturen) zur Verarbeitung von 100 kg lufttrockenem Holz auf essigsauren Kalk von 80 %, Holzgeist und Teer bei großen Retortenanlagen ca. 1,50 M. Nehmen wir nun an, daß bei Generatorenbetrieb durch die geringeren Anlagekosten und ge-

144 Verkohlungsapparate für Scheite, Knüppel, Zweige, Schwarten usw.

ringeren Löhne die Kosten nur $\frac{2}{3}$ dieser Summe, also 1,00 M. betragen, und daß selbst 100 kg Holz nur 50 Pf. (Preis des Sägemehls) kosten sollen, so ergibt die Gegenüberstellung von Retortenbetrieb und Generatorenbetrieb das folgende Bild:

Ausgaben per 100 kg lufttrocknen Holzes nach oben:

	Retortenbetrieb	Generatorenbetrieb
Unkosten	1,50 M.	1,00 M.
Holz	0,50 "	0,50 "
Ausgaben	2,00 M.	1,50 M.
Einnahmen	2,62 "	1,88 "
Differenz	0,62 "	0,38 "

Das Resultat des Generators wird noch etwas günstiger, wenn man annimmt, daß die gegenüber dem Retortenbetrieb verlorenen Mengen an Essigsäure, Holzgeist und Teer durch Verbrennen nutzbar gemacht worden sind. Diese Wärmemengen würden betragen:

1,2 kg Essigsäure	à 3505 Kal.	= 4200 Kal.
0,5 " Methylalkohol	à 5307 "	= 2650 "
1,0 " Teer	à 8000 "	= 8000 "
		<u> </u>
		= 14850 Kal.

Rechnen wir selbst dazu noch die 13 000 Kal. Eigenwärme der von der unteren Gasentnahmestelle entweichenden Gase, so ist im günstigsten Falle noch der Gewinn von ca. 30 000 Kal. zu berücksichtigen. Diese entsprechen bei einem Preise von 0,5 M. pro 100 kg lufttrockenes Holz nur einem Wert von 5 Pf., also eine Summe, die von keiner beeinflussenden Bedeutung sein kann.

Diese Berechnung zeigt, daß Holzgeneratoren niemals kostenlose Wärmequellen zur Dampferzeugung sein können, wie behauptet wird. Der Dampf wird nur unter dem Opfer der gesamten Holzkohle und ca. 25 % der erheblichen Quantitäten an Essigsäure, Holzgeist und Teer erzeugt, also teuer genug erkauf, zumal nur wenig mehr Dampf produziert werden kann, als zur Verarbeitung der vom Holzgenerator erhaltenen, entsprechenden Menge Holzessig gebraucht wird.

Holzgeneratoren unter Gewinnung der Nebenprodukte, also Abkühlung der Hauptgasmenge stehen in bezug auf das kaufmännische Endresultat einem Retortenbetriebe nach, sobald Holz zur Verkohlung kommt, welches überhaupt in Retorten verarbeitbar ist, selbst wenn man die erhaltene Holzkohle als Brennmaterial verwendet.

Nur bei möglichst kostenlosen Holzsortimenten, z. B. Sägemehl. Extraktionsrückständen usw., die in Retorten irgend welcher Konstruktion nicht lohnend zu verarbeiten sind, oder deren Holzkohle unverkäuflich oder nur mit Schwierigkeiten verbrennbar ist, scheint dem Verfasser auf Grund obiger Zahlen, die immer zugunsten des Generators gehalten sind, der Holzgenerator am Platze zu sein.

Zwölftes Kapitel.

Verkohlungsapparate zur Verarbeitung von pulverförmigen, körnigen oder kleinstückigen Abfällen des Holzes oder anderen, zellulosehaltigen Materialien.

Unter diese Gruppe des Rohmaterials zur Herstellung von Holzkohle, essigsaurem Kalk, Holzgeist und Teer gehören alle diejenigen amorphen (pulverförmigen, körnigen, kleinstückigen, geraspelten) Abfälle, welche bei dem Zuschneiden und Bearbeiten des Nutzholzes (Sägemehl, Hobelspäne, Raspelspäne) entstehen oder als Abfälle anderer Industrien, wie z. B. die bei der Ölgewinnung aus Oliven verbleibenden, extrahierten Kerne, die sog. Grignons.

Im allgemeinen kann man sagen, daß diese Abfälle in bezug auf ihre Zusammensetzung, soweit nicht chemische Eingriffe stattgefunden haben, dem Mutterholz ähnlich sind. Jedenfalls sollte man dies für diejenigen Abfälle annehmen, welche beim mechanischen Bearbeiten von Nutzholz entstehen.

Für Laubholzabfälle trifft diese Annahme zu, nicht aber für Nadelholz. Während unbearbeitetes Nadelholz immer gewisse Mengen Terpene (Terpentinöl) enthält, weisen die daraus als Nebenprodukt erhaltenen Späne oder das Sägemehl nichts mehr davon auf, denn dieses so ungemein flüchtige Produkt geht durch die bei dem Sägeprozeß entwickelte Wärme und durch die Bewegung der Luft bis auf letzte Restchen verloren.

Nadelholzsägemehl oder auch Nadelholzspäne lassen niemals Terpentinöl rationell gewinnen, selbst wenn dies in dem Mutterholz enthalten war.

Die Nichtbeachtung dieser Erfahrung hat schon manche auf Papier berechnete Rentabilität zunichte gemacht. Es sei hier nur an den seinerzeit so berühmten Konkurs der Trebertrocknungsgesellschaft in Kassel erinnert, welche nicht weniger als 85 Millionen Mark innerhalb 5 Jahren verwirtschaftete, und welche es sich zur Aufgabe gemacht hatte, die amorphen Holzabfälle von Sägereien auf dem Wege der trockenen Destillation zu verwerten.

Die Abfälle werden gewöhnlich an ihrer Erzeugungsstelle direkt als Brennmaterial verwandt, und dies dürfte auch wohl die rationellste Verwendung sein, zumal in neuerer Zeit — speziell in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und auch Schweden — kontinuierlich arbeitende Sägemehlfeuerungen zur Anwendung kommen. Die Feuerungen verbrennen das Sägemehl entweder direkt auf Drehrosten usw., oder es wird daraus in besonderen Generatoren ein Holzgeneratorgas erzeugt und dies zum Verbrennen gebracht, nachdem demselben durch Passage eines Kühlers die Hauptmenge der beigemischten Wasserdämpfe entzogen worden ist.

Man kombiniert auch wohl den Sägemehlgenerator mit einem Koks-generator, um die das Holzgas stets in größeren Mengen begleitenden Wasserdämpfe zur Bildung einer Art Wassergas auszunutzen.

Allein bei den großen Sägewerken — speziell Nordamerikas und Schwedens — sammeln sich wahre Berge Sägemehl an, trotzdem dasselbe zum Verfeuern für Heiz- und Kraftzwecke benutzt wird. Die Verbrennung bildet dann das einzige Hilfsmittel zur Beseitigung.

Es leuchtet ein, daß unter diesen Bedingungen, welche wohl für alle Länder die gleichen sind, Sägemehl an gewissen Stellen ein sehr billiges Rohmaterial zur Herstellung von Holzdestillaten ist, und es nimmt nicht weiter wunder, wenn schon lange und schon oft eine lohnende Verwertung desselben versucht wurde.

Die Verwendung der Sägemehl-Abfälle als Brennstoff — sei es direkt, sei es als Holzgeneratorgas — fällt nicht in den Rahmen dieses Buches. Angaben hierüber finden sich in *Jerncontor Ann.* 1881, Heft 6.

Während sich nun in der Patentliteratur der Kulturstaaten (siehe Anhang) zahlreiche Beschreibungen aller nur denkbaren Formen von Verkohlungsapparaten zur Verarbeitung von amorphen Holzabfällen finden, begegnet man aber nur wenig Werken, welche das eine oder das andere der beschriebenen Verfahren in rationellem Betriebe haben, abgesehen von mehr oder weniger groß ausgeführten Versuchsanlagen.

Die trockene Destillation des Sägemehls war Versuch, und ist es trotz des Opfers von 85 Millionen Mark, welche die Kasseler Treber-trocknungsgesellschaft diesem Ziele größtenteils opferte, noch heute.

Verschiedene Umstände sind es, die bisher die gedeihliche Anwendung des billigen Rohstoffes verhinderten.

Da ist zunächst die pulverförmige Beschaffenheit der als Destillationsrückstand verbleibenden Holzkohle zu nennen.

Pulverförmige Holzkohle wird nur in relativ geringen Mengen konsumiert, während eine Sägemehldestillationsanlage immer die Aufgabe haben muß, große Quantitäten zu verarbeiten, denn nur dadurch kann ein Unternehmen dieser Art rentabel werden.

Die Holzkohle wird bei einer größeren Leistung der Anlage ein nicht leicht zu verkaufendes Produkt darstellen, und wird sich daran auch

nicht viel ändern, wenn man die Holzkohle brikettiert. Der Konsum an Holzkohlebriketts ist klein, und schon ein Werk würde genügen, den Bedarf eines ganzen Landes zu decken.

Es bliebe dann nur noch übrig, die Holzkohle zu verfeuern. Greift man zu diesem Mittel, so dürfte der kaufmännische Kalkul eine Erschütterung erleiden, die ein Werk dieser Art nur unter ganz glücklichen, lokalen Bedingungen aushalten kann.

Nächst der Holzkohlefrage bildet die relativ geringe Ausbeute an essigsaurem Kalk und Holzgeist einen wunden Punkt für die Sägemehlverarbeitung.

Fast immer ist es das Nadelholz oder andere weiche Hölzer, welche die größte Menge der Sägereiabfälle liefern. Dies gilt für fast sämtliche Länder.

Nadelhölzer liefern aber meist nur 50 % der Ausbeute an essigsaurem Kalk und Holzgeist, welche die gleiche Gewichtsmenge Hartholz ergibt. Die Verkohlung des Nadelscheitholzes macht diesen Ausfall wieder wett durch das daraus gewinnbare, wertvolle Kienöl, durch dessen Erlös die geringere Einnahme an Kalkacetat und Holzgeist größtenteils ausgeglichen wird. Nadelholzsägemehl läßt aber Kienöl nicht gewinnen.

Da nun die Betriebskosten — bezogen auf die Einheit — bei der Verarbeitung von Sägemehl annähernd dieselben sind, als diejenigen der Vergleichsmenge Scheitholz oder eines anderen geformten Holzes, welches eine großstückige, verkaufsfähige Holzkohle gewinnen läßt, so können es — wie dies eine ganz einfache Berechnung ergibt — nur ganz besonders gute lokale Bedingungen sein, die die Verarbeitung von Sägemehl mit Ausbeuten ähnlich denjenigen von Nadelholz noch lohnend erscheinen lassen, sobald man genötigt ist, die restierende, pulverförmige Holzkohle im eigenen Betriebe zu verfeuern.

Nächst diesen reinen kaufmännischen Erwägungen bietet die Ausführung der Verkohlung von speziell pulverförmigen, voluminösen Abfällen — wie die des Sägemehls — auch rein technische, bisher nur zum Teil gelöste Schwierigkeiten.

Der hier zwischen großstückigem und kleinstückigem Holz auftretende Unterschied wird bedingt durch die dichte Lagerung der einzelnen Massenteilchen bei pulverförmigem Material, welches eine Zirkulation der sich entwickelnden Gase und Dämpfe nicht zuläßt, so daß diese die Rolle des Wärmeübertragens nicht übernehmen können.

Da hierdurch die Wärmeübertragung bei der Verkohlung von kleinstückigem Abfallholz fast nur durch Leitung und Strahlung seitens der beheizten Flächen geschieht, so können große Durchmesser der Verkohlungsapparate nicht angewandt werden. Sägemehl, in die normalen Apparate für Scheitholz eingefüllt, läßt sich in einer angemessenen Zeit nicht verkohlen. Nahe den beheizten Flächen bildet sich ein isolierender

148 Verarbeitung von pulverförmigen, körnigen oder kleinstückigen Abfällen.

Kohlering, der dem weiteren Eindringen der Wärme hinderlich ist, abgesehen von dem Stagnieren der Entgasungsprodukte mangels genügend weiter Abzugskanäle zwischen der Holzmasse.

Abfälle genannter Art können daher nur dann rationell verkohlt werden, wenn entweder

1. die Abfälle vor der Verkohlung in Briketts gepreßt werden: Heidenstamm: D. R. P. 65447, 80624, 88014, Bergmann: D. R. P. 100414, 103922, 114551, W. Heimsoth: D. R. P. 74511, S. Katz: D. R. P. 90801;
2. oder Rührwerke in Retorten oder rotierende Retorten oder rotierende Retorten zugleich mit Rührwerken zur Anwendung kommen, um dadurch einen Wärmeaustausch zwischen Retortenwandung und Material herbeizuführen und um die Entgasungsprodukte abzuleiten: Apparat von Halliday (Musspratt 2, S. 1866), N. K. H. Ekelund: D. R. P. 77638, H. Fischer: D. R. P. 99683, P. Schneider: D. R. P. 107224, 132679, W. Saulmann: D. R. P. 112178, 112398, E. Larsen: D. R. P. 113024, C. Knopf und E. Westphal: D. R. P. 106714;
3. die Destillation der Abfälle aus flachen Schichten vorgenommen wird.

Die unter 1 erwähnten Verfahren erstreben, durch eine der Verkohlungs vorausgehende Brikettierung, aus der amorphen Masse der Abfälle geformte Massen zu bilden, die bei der Einschichtung in die Verkohlungsapparate — gleich dem Scheitholz — genügende Kanäle zur Zuleitung der Wärme und Ableitung der Entgasungsprodukte lassen, und die außerdem noch den Vorteil bringen sollten, daß die restierende Holzkohle nicht pulverförmig, sondern — ganz wie Scheitholzkohle — in großstückiger Form den Verkohlungsprozeß verläßt.

Hierauf gründeten sich die berüchtigt berühmten Bergmannschen Patente der Trebertrocknungsgesellschaft in Kassel, welche, wie schon erwähnt, nach 5jährigem Bestehen in Konkurs geriet und in dieser Zeit 85 Millionen Mark verwirtschaftete. Die von der Brikettierung erwarteten Vorteile blieben aus. Die Brikettes zerfielen entweder schon beim Verkohlungsprozeß, mindestens aber nachher, und erforderten durch die dichte Fügung der aufeinandergepreßten Holzteilchen eine derartig hohe Verkohlungstemperatur, daß die Retorten in kurzer Zeit durchbrannten, und die Holzkohle in einer schwer verbrennbaren, graphitartigen Form resultierte.

Die unter 1 erwähnte Gruppe der Sägemehl-Destillierverfahren gehört der Vergangenheit an, denn sie hat sowohl in bezug auf die Durchführbarkeit der Verkohlung, als auch in bezug auf das Endziel — großstückige Holzkohle — versagt.

Gruppe 2 stellt diejenigen Verfahren dar, die auf dem ersten Blick den Anschein erwecken, als ob sie sich auf dem richtigen Wege befänden.

Sägemehl und mehr oder weniger auch die übrigen Abfälle haben ein großes Volumen. Die Verarbeitung großer Mengen dieser Abfälle — kleine Anlagen können überhaupt nicht rentieren — erfordert die Bewegung großer Massen bei relativ kleinen Gewichten, und eine kontinuierlich auszuführende Verkohlungs scheint die einzig richtige Methode für kleinstückige Holzabfälle zu sein.

Als erster beschritt Halliday diesen Weg, welcher die Sägespäne kontinuierlich in gußeiserne, übereinanderliegende und alternierend miteinander in Verbindung stehende Zylinder einführte, in welchen eine Schnecke den weiteren Transport übernahm. Der gußeiserne Zylinder wurde nach Art der liegenden Retorten befeuert und die Transportgeschwindigkeit der Schnecke so eingerichtet, daß das Holz eine bestimmte Zeit im Zylinder verblieb. Es ist nun von dem Sägemehl, speziell dem aus geflößtem Holz erhaltenen, bekannt, daß dasselbe erhebliche Mengen Wasser enthält, welches nicht nur die Verkohlungsdauer unnötig verlängert, die Ausbeuten reduziert, sondern auch einen ganz erheblichen Mehraufwand an Brennmaterial bedingt und außerdem den gewonnenen Holzessig verdünnt, so daß vermehrte Verdampfungskosten entstehen. Zur Vermeidung dieser Übelstände wurde der Hallidaysche Apparat dann in der Weise verbessert (Ekelund D. R. P. 77368, Knopf D. R. P. 106714), daß mehrere Zylinder gemeinsam arbeiteten, und zwar lagen dieselben übereinander, wobei der unterste Zylinder die Haupthitze bekam, während der oberste nur mit den Abgasen der Feuerung beheizt wurde. Die Sägespäne gelangten kontinuierlich in den obersten Zylinder, wurden hier hauptsächlich von dem Wasser befreit, welches gesondert abgeführt wurde, und gelangten alsdann, genügend vorgetrocknet, einen zickzackförmigen Weg beschreibend, von Zylinder zu Zylinder nach unten, dabei den Schwelprozeß kontinuierlich durchmachend, und vom unteren Zylinder endlich wurde die Kohle kontinuierlich entnommen.

Saulmann und Larsen (siehe unter 2) verwenden rotierende Retorten an Stelle von Rührwerken und verzichten auf das kontinuierliche Arbeiten.

P. Schneider endlich (D. R. P. 107224 und 132679) kombiniert die Vorteile der rotierenden Retorte in bezug auf eine außerordentliche gleichmäßige Beheizung mit den Vorteilen, welche Rührwerke und damit zusammenhängend kontinuierliches Arbeiten bringen.

Die Rührwerksapparate (siehe Muspratt 2, S. 1866) sind in England zur Verkohlungs von Sägemehl in Anwendung gekommen, die rotierenden Larsenschen Retorten arbeiten noch heute in einem belgischen Werke zur Verkohlungs von Quebrachoabfällen, und die Apparate von P. Schneider endlich waren längere Zeit versuchsweise in einer deutschen Anlage, die inzwischen in Konkurs gekommen ist, im Betrieb.

Von einer Anwendung der übrigen unter 2 genannten Verfahren ist dem Verfasser nichts bekannt.

So einfach nun auch die kontinuierliche Verkohlung von Sägemehl und ähnlichen Abfällen mit Hilfe von Apparattypen der Gruppe 2 erscheint, so bietet doch die Herbeiführung und Unterhaltung eines gesicherten, gleichmäßigen Betriebes bedeutende Schwierigkeiten, wie Verfasser bei der nach dem Verfahren P. Schneider gebauten Versuchsanlage beobachtete. Dieselbe arbeitete in der Weise, daß Sägemehl oder auch Sägespäne mittels eines Elevators in einen von den Rauchgasen der Retortenfeuerung umspülten Vortrockner gefördert wurden, von wo aus das vorgetrocknete Material in die eigentliche Verkohlungsretorte fiel. Diese rotierte innerhalb zweier, durch Federn angedrückter, feststehender Stirnseiten, deren eine die Einfüllöffnung und die andere die Austrittsöffnung für die Holzkohle und Entgasungsprodukte trug.

Innerhalb der gußeisernen Retorte rotierte, der Retortendrehung entgegengesetzt, ein Rührwerk mit Flügeln, ähnlich denen einer Schiffschraube.

Aus dem unteren Austrittsstutzen der Retorte trat die Holzkohle in eine geschlossene Mulde mit Transportschnecke ein, die in einem Kühltrog lag. Diese Transportmulde nahm die Holzkohle aus der Retorte auf, kühlte sie ab und schaffte sie in eiserne Behälter, arbeitete also ganz so, wie dies auch schon in dem D. R. P. 77638 und 106714 vorgesehen war.

Die Destillationsprodukte passierten — angesaugt von einem am Ende des Kühlers plazierten Ventilator — nach dem Austritt aus der Retorte einen Staubfänger und wurden dann kondensiert. Die unkondensierbaren Gase führte der Ventilator unter die Feuerung zurück.

Ogleich der Apparat zeitweilig recht gut funktionierte, so zeigte derselbe doch die Schwächen, welche allen unter hohen Temperaturen sich bewegenden Maschinenteilen anhaften. Durch ungleichmäßige Ausdehnung, ungenügende Schmierung (dieselbe ist bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr schwierig) entstehende Reibungen können Abgleiten der Antriebsriemen, Bruch der Antriebsorgane, der Welle, einzelner Teile der Rührwerke usw. herbeigeführt werden, kurz, bei solch einem komplizierten und zusammenhängenden Organismus gibt es viele Möglichkeiten von Störungen. Zufälliger Stillstand des Elevators zur Zufuhr der Abfälle, zufällige ungenügende Leistung desselben bedingen ein Leerlaufen der Retorte, die dann leicht überheizt wird und dadurch weitere Störungen verursachen kann, abgesehen von den Verlusten, die der Leergang durch vermehrten Lufteintritt bedingt.

Auf Papier erscheint das kontinuierliche Verkohlen mit Bewegungsvorrichtungen im Sinne Hallidays, Ekelunds, Knopfs, Schneiders usw. einfach, in der Praxis bietet es aber große Schwierigkeiten, wenn es gilt, jahraus, jahrein gleichmäßig und gut zu arbeiten.

Abgesehen von der rein kaufmännischen Frage der Rentabilität überhaupt wird es diese Schwierigkeit gewesen sein, welche eine der-

artige Anlage bisher noch selten oder nicht über das Versuchsstadium hinauskommen ließ.

Mit weniger Schwierigkeiten dieser Art haben allerdings die rotierenden Retorten zu rechnen, doch arbeiten diese nur periodisch, wodurch ihre Verwendung ungünstig beeinflusst wird.

Alle die beweglichen oder innen mit beweglichen Teilen ausgestatteten Apparate haben noch eine große Schattenseite, und diese wird durch den feinen Holzkohlenstaub gebildet, welcher bei der Bewegung der pulverförmigen Holzkohle entsteht und der bis in die Kühler und von hier aus in das Kondensat gelangt, Holzessig und Teer verunreinigend.

Zwischen Retorte und Kühler müssen daher gut wirkende und am besten sich selbsttätig entleerende Staubfänger eingeschaltet werden, die aber allerhand Übelstände und Verluste bedingen.

Kurz, alle bisher konstruierten Apparate der Gruppe 2 sind noch weit davon entfernt, ideale oder wenigstens nur gleichmäßig und sicher arbeitende Verkohlungsapparate zu sein.

Wir kommen zur Gruppe 3 von Abfallverkohlungsapparaten, welche den Verkohlungsprozeß aus dünner Schicht vornehmen.

Die Abfälle werden auf Platten usw. in dünner Schicht ausgebreitet, die Platten etagenförmig auf ein fahrbares Gestell aus Eisen plaziert und dieses dann entweder in eine liegende Retorte eingefahren oder auch in eine stehende eingehängt. Obgleich diese Art der Verkohlung von Abfällen für alle Produkte nach größeren Versuchen des Verfassers sehr gute Resultate liefert, so bedingt das Beschicken der Platten viel Handarbeit, und ferner ist durch das periodische Arbeiten der Apparate auch die Leistung keine große, zumal wenn man das große Volumen des Sägemehls usw. berücksichtigt.

Trotzdem bietet diese Konstruktion einen durchaus sicheren, jahraus, jahrein gleichmäßig arbeitenden Verkohlungsapparat für Abfälle, sobald es sich nicht um Bewältigung großer Massen handelt.

Das Prinzip der Destillation aus flacher Schicht findet auch Anwendung bei den stehenden Verkohlungsapparaten, welche den Braunkohleschmelzylindern der Thüringischen Montanwerke nachgebildet worden sind.

Ein schmiedeeiserner oder auch gemauerter Zylinder (siehe Fig. 15) trägt innen einen Jalousieeinsatz, hergestellt durch Übereinandersetzen von gußeisernen, konischen Ringen. Zwischen der Zylinderwandung und dem Jalousieeinsatz bleibt ein Raum von 10—15 cm frei, welcher von dem zu verkohlenden Material ausgefüllt wird. Die Feuerung findet sich am Fuße des Zylinders und umspült denselben spiralförmig. Das zu verkohlende Material, welches aber nicht zu fein sein darf, wird dem Zylinder durch einen der bekannten Doppelverschlüsse von oben zugeführt und rutscht nun in dem zwischen Zylinderwand und Jalousieeinsatz freibleibenden Raum nach unten, dabei in Zonen von ständig gesteigerter

152 Verarbeitung von pulverförmigen, körnigen oder kleinstückigen Abfällen.

Temperatur gelangend. Auf dem Wege von oben nach unten machen die Abfälle alle Entgasungsstadien durch, um unten endlich als Holzkohle durch wiederum einen gegen Luftzutritt sichernden Doppelverschluß entnommen zu werden.

Die Destillationsprodukte entweichen durch die zwischen den einzelnen, konischen Ringen des Jalousieeinsatzes freibleibenden, ringförmigen Öffnungen in das die Entgasungsprodukte abführende Rohr, welches meistens von dem letzten Jalousiekonus, der nach oben abgeschlossen ist, zum Kühler führt.

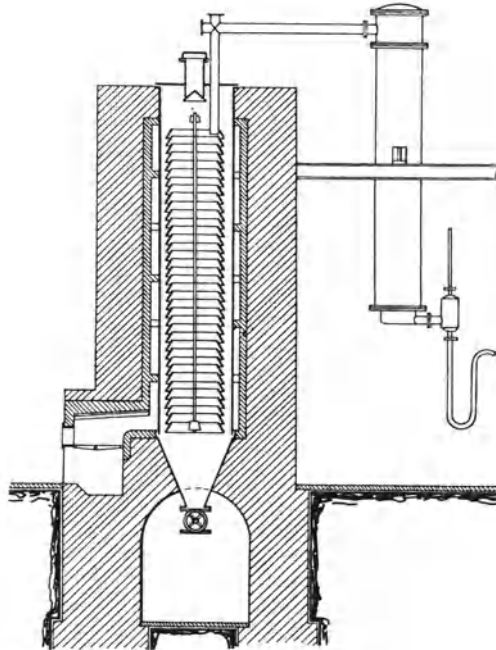


Fig. 15. Kontinuierlich arbeitender Verkohlungsapparat für gleitende Materialien.

Wie sich diese Apparate für Braunkohle ganz vorzüglich bewährt haben, so bieten sie auch für alle Abfälle Vorteile, welche nicht zu leicht, nicht zu voluminös und befähigt sind, durch ihre Schwere allmählich nach unten zu gleiten.

Ein solches Material stellen die wiederholt schon erwähnten Grignons (Rückstände der Olivenpressung und Extraktion) dar, deren Destillationsergebnisse auf S. 43 aufgeführt sind.

Auch Quebrachospäne und andere mehr körnige, nicht zu leichte Abfälle aus Extraktionsbetrieben werden sich in Apparaten, ähnlich den Braunkohleschweizylindern, kontinuierlich und ohne mechanisch bewegte Teile aus der dünnen Gleitschicht zwischen Zylinder und Jalousieeinsatz verkohlen lassen.

Eine andere Form von Abfallverkohlungsapparaten aus dünner Schicht stellen die Konstruktionen dar, welche in England im Betrieb sein sollen und die das zu destillierende Gut auf endlosen Bändern, hergestellt aus mit Metallsieben oder gelochten Blechen bedeckten Kettensystemen, durch von außen oder mittels heißer Generatorgase beheizte Verkohlungsräume aus Mauerwerk oder Schmiedeeisen in Zickzackform transportieren. Ein Elevator fördert die zu destillierenden Abfälle in einen mit Doppelverschluß versehenen Trichter, von wo dieselben auf das erste, endlose Band fallen. Vom ersten Band gelangt das Gut auf das zweite, vom zweiten auf das dritte usw. Aus dem unteren Teile des Apparates gelangt die Kohle in eine gekühlte und geschlossene Transportmulde, welche die abgekühlte Kohle aus dem Apparat entleert.

Obgleich der Apparat auch einen ziemlich komplizierten Mechanismus zur Bewegung des Transportbandes besitzt, so ist doch die Beheizung — ähnlich dem Heizungsprinzip der Öfen nach System Reichenbach. — eine einfache, und auch der Widerstand, also der Kraftbedarf der bewegten Teile gegenüber den Apparaten der Gruppe 2, nur ein geringer.

Während wir zur trockenen Destillation von Scheitholz, Knüppeln, Schwarten, Latten, kurz Holz von gewisser Stückgröße, über eine große Anzahl praktisch erprobter und sicher arbeitender Apparatetypen verfügen, befinden wir uns auf der ganzen Linie der Abfallholzverkohlung noch durchaus im Versuchsstadium.

Obgleich man jetzt weiß, daß die Verkohlung von Abfallhölzern, trotz eines sehr niederen Preises derselben, nur selten die finanziellen Ergebnisse der Stückholzverkohlungsanlagen erreichen lassen, so hat sich auf der anderen Seite auch ergeben, daß Abfallholzverkohlungen unter bestimmten Bedingungen lebensfähig sind, wenn sie auch nicht die Berge Gold abwerfen, wie diese von manchem Erfinder verheißen werden.

Jahr um Jahr hat die Technik im Bau von leistungsfähigen Verkohlungsapparaten für Abfallhölzer Fortschritte gemacht, die dazu beitragen, die Aussichten der Abfallholzverkohlung zu bessern.

Dreizehntes Kapitel.

Einrichtungen zum Abkühlen der gas- und dampfförmigen Holzdestillationsprodukte.

Die pro 100 kg lufttrockenes Holz aus dem Verkohlungsapparat in den Kühler gelangenden Wärmemengen betragen bei Apparaten mit indirekter Wärmezufuhr nach S. 88:

$$\begin{aligned} &= 35250 \text{ Kal. aus 50 kg auf } 300^{\circ} \text{ C. überhitzte Holzessig- und} \\ &\quad \text{Teerdämpfe (Holzessig = Wasser gerechnet),} \\ &= 1610 \text{ „ aus den Holzgasen (wie Luft gerechnet),} \\ &\hline &= 36860 \text{ Kal. pro 100 kg lufttrockenes Holz,} \end{aligned}$$

wenn das Kondensat und die unkondensierbaren Gase die Kühler mit 20° C. verlassen.

Bei einer Eintrittstemperatur des Gasdampfgemisches von 300° C. in den Kühler, einer Austrittstemperatur von 20° C. , einer Kühlwasser-eintrittstemperatur von 15° C. und einer Austrittstemperatur von 50° C. berechnet sich (nach Hausbrand: Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, Berlin 1909, S. 8) die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittel und dem Dampfgasgemisch auf ca. 60° C. Der Wärmetransmissionskoeffizient aus Dämpfen durch Metallwände an bewegtem Wasser beträgt unter Berücksichtigung aller praktischen Verhältnisse ca. 1000 Kal. pro Stunde, 1 qm Kühlfläche und 1° Temperaturdifferenz, aus Gasen unter den gleichen Bedingungen an Wasser dagegen nur ca. 20 Kal., aus Dämpfen oder Gasen an Luft ebenfalls nur ca. 20 Kal.

100 kg stündlich verkohltes Holz gebrauchen unter der Annahme eines ganz gleichmäßigen Wärmeeintritts in die Kühler $= \frac{36860}{60 \cdot 20} = 30,73$ qm, wenn Luftkühler angewendet werden sollen.

Für Wasserkühler dagegen berechnet sich die erforderliche Kühlfläche:

$$\begin{aligned} \frac{35250}{60 \cdot 1000} &= 0,60 \text{ qm für Dämpfe,} \\ \frac{1610}{60 \cdot 20} &= 1,34 \text{ „ für die Gase,} \\ \hline &= 1,94 \text{ qm.} \end{aligned}$$

Diese Gegenüberstellung zwischen der mindest benötigten Kühlfläche eines Luftkühlers (33 qm) und der eines wasserumspülten Kühlers (1,94 qm) zeigt schon, daß Luftkühler wesentlich teurer sind, zumal dieselben wegen der geringen Widerstandsfähigkeit von Schmiedeeisen gegenüber verdünnter Essigsäure stets in Kupfer gebaut werden müssen.

In der Tat bedient sich die Holzverkohlungsindustrie immer des Wassers als Kühlmittel und nur ganz ausnahmsweise der Luft.

Die obige Berechnung entspricht aber nicht der wirklich benötigten Kühlfläche, denn die Zahl von 1,94 qm wasserbespülter Kühlfläche pro 100 kg stündlich verkohltes Holz trifft nur zu, wenn die Wärmemengen während der Gesamtdauer der Verkohlung durchaus gleichmäßig in die Kühler eintreten würden. Dies ist aber, wie schon früher erläutert wurde, nicht der Fall. Wir haben gehört, daß zu gewissen Phasen der Destillation stürmische Gasentwicklung und damit eine entsprechend größere Wärmezufuhr zum Kühler stattfindet. Die Größe eines Kühlers läßt sich aus diesem Grunde nicht berechnen, denn je nach der Form des Verkohlungsapparates, der Größe der Charge, der Holzart, ist die während der stürmischen Periode der Destillation zu beseitigende Wärmemenge durchaus verschieden, deshalb nicht berechenbar. Die praktische Erfahrung ist auch hier der einzige verlässliche Lehrmeister.

In Rücksicht auf die stürmische Periode ist man daher gezwungen wesentlich größere Kühlflächen zu verwenden, wodurch die Anlagekosten eines Holzverkohlungswerkes unnütz vermehrt werden.

Um dieses zu vermeiden, ist man zu einer zentralen Kondensation, wie z. B. bei den amerikanischen Öfen (Fig. 5, S. 113), übergegangen, indem durch das Zusammenführen von mehreren, in verschiedenen Betriebsstadien befindlichen Verkohlungsapparaten die stürmische Periode nicht oder nur wenig zur Geltung kommt.

Vorher haben wir schon gehört, daß bei allen Verkohlungsapparaten mit oberem Gasabzug die Entgasungsprodukte mit einer relativ hohen Temperatur entweichen, und daß deshalb leicht ein Verkoken der Verbindungsrohre zwischen Verkohlungsapparat und Kühler eintritt. Je länger das Verbindungsrohr, desto größer die Verkokungsgefahr.

Schließt man Apparate dieser Art (also Retorten mit oberem Gasabzug) an eine gemeinschaftliche Kondensationsanlage an, so sind längere Verbindungsleitungen zwischen Verkohlungsapparat und Kühler unvermeidlich, und ebenso eine Verkokung innerhalb des Rohres, welches öfter gereinigt werden muß.

Dieser nicht unerhebliche Übelstand, welcher wohl gemildert, aber nicht ganz beseitigt werden kann, die Rücksicht auf einen glatten, ununterbrochenen Betrieb, die Behinderung an der Beobachtung des einzelnen Verkohlungsapparates sind die Gründe, warum man bisher

meistens auf die billigere, zentrale Kondensation verzichtete und dafür lieber die kostspieligere, aber einfachere Einzelkondensation anwendete.

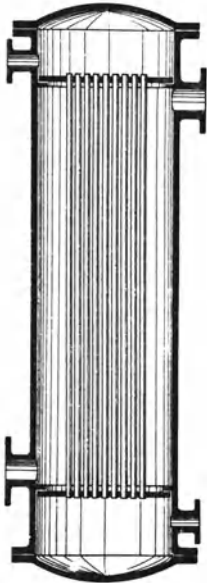


Fig. 16. Stehender Röhrenkühler.

Bei Öfen mit unterem Abzug der Entgasungsprodukte und der dadurch bedingten, niederen; eine Verkokung nicht zulassenden Austrittstemperatur ist aber die zentrale Kondensation die gegebene Form.

Nun zur Konstruktion der Kühler oder Kühlersysteme selbst.

Als genügend widerstandsfähiges Material der mit dem Essigsäure enthaltenden Dampfgasgemisch in Berührung befindlichen Kühlflächen kann erfahrungsgemäß nur Kupfer dienen.

Die Natur der zu kühlenden Dämpfe und Gase und das damit zusammenhängende Inkrustieren der Kühlfläche durch Teerprodukte setzt ferner voraus, daß die Kühler leicht gereinigt werden können.

Aus diesem Grunde leitet man in der Regel das abzukühlende Dampfgasgemisch durch kupferne Rohre, während das Wasser um die Rohre zirkuliert.

Bei Anwendung von leicht und viel Kesselstein ansetzendem Kühlwasser aber oder bei der Kühlung von aus Öfen

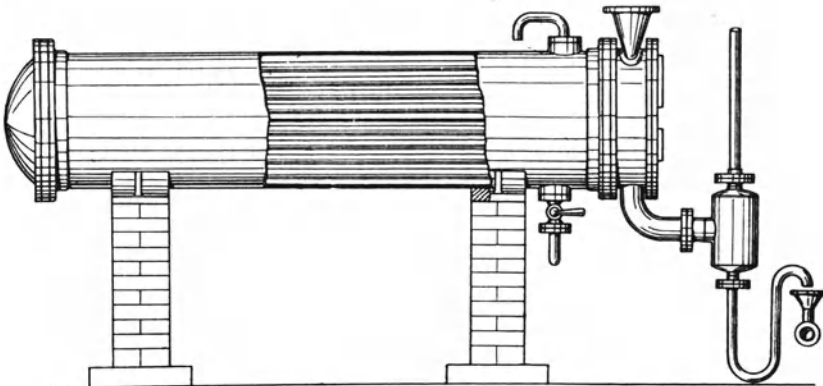


Fig. 17. Liegender Röhrenkühler.

erhaltenen Entgasungsprodukten, welche die Kühlrohre nicht oder nur wenig inkrustieren, oder bei Verwendung der Teerscheider D. R. P. 189303 verfährt man auch umgekehrt.

Die kupfernen Kühlrohre wendet man entweder als ein System vertikal oder horizontal gelagerter, parallel geschalteter Rohrbündel, wie Fig. 16 und 17, an, oder man vereint dieselben am Eintritt und Austritt durch eine Kupferkammer und lagert sie ihrer ganzen Länge nach in einem offenen oder geschlossenen Kühlbottich aus Holz oder Eisen.

Durch Abschrauben der Deckel der Verschlusskammern liegt jedes Rohr frei und kann mit Bürste usw. gereinigt werden.

Während nun die Reinigung dieser Kühler sehr leicht ausgeführt werden kann, ist ihre Kühlwirkung nur eine gute, wenn eine relativ große Kühlfläche gewählt wurde.

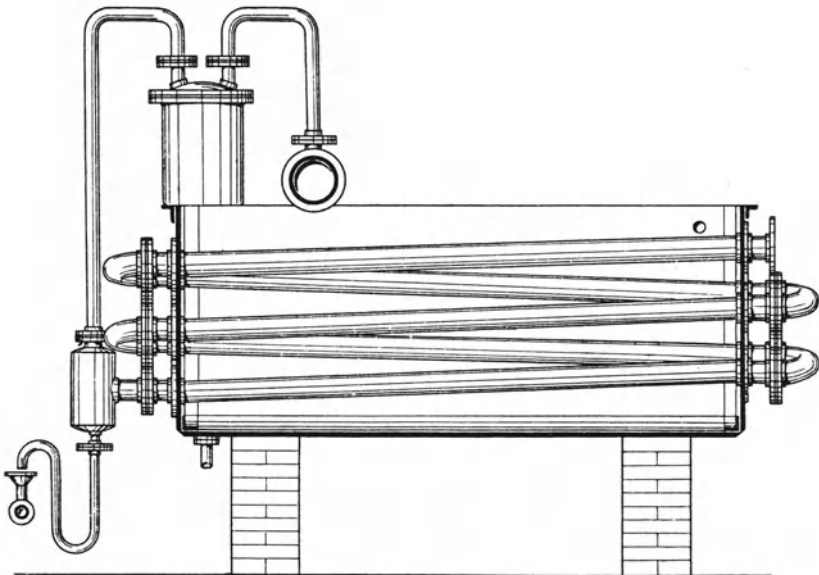


Fig. 18. Schlangenkühler, kombiniert aus geraden Rohren und Kniestücken.

Der kurze Weg der einzelnen Kühlrohre, deren Länge aus Gründen der leichten Reinigung, des Durchbiegens usw. begrenzt ist, reduziert die Kühlwirkung gegenüber einem sogen. gleichgroßen Schlangenkühler mit seinem langen Kühlweg bedeutend.

Während beim Röhrenkühler (Fig. 16 und 17) der Dampfstrom in so viele Einzelströme aufgelöst wird, als parallele Rohre vorhanden sind, passieren beim sog. Schlangenkühler oder Kastenkühler die Entgasungsprodukte des Holzes nur ein einziges Rohr, welches, um die gleiche Kühlfläche zu bieten, entsprechend länger werden muß. Dies bedingt die bessere Kühlwirkung der Kühler nach Fig. 18 pro Kühlflächeneinheit.

Zur leichteren Reinigung wird das Kühlrohr nun nicht als Spirale aufgewickelt, sondern es wird durch Zusammenfügen von geneigten und

übereinander liegenden, geraden Röhren mittels Krümmern ein Zickzackrohrsystem geschaffen, dessen Verbindungskrümmern außerhalb des Wasserkastens liegen und durch deren Wegnahme ein jedes Kühlrohr leicht gereinigt werden kann. Fig. 18 stellt diese am meisten gebrauchte Kühlerform dar.

Für größere Leistungen schaltet man auch mehrere solche, in einer Vertikalebene liegende Zickzacksysteme, parallel arbeitend, in einen ge-

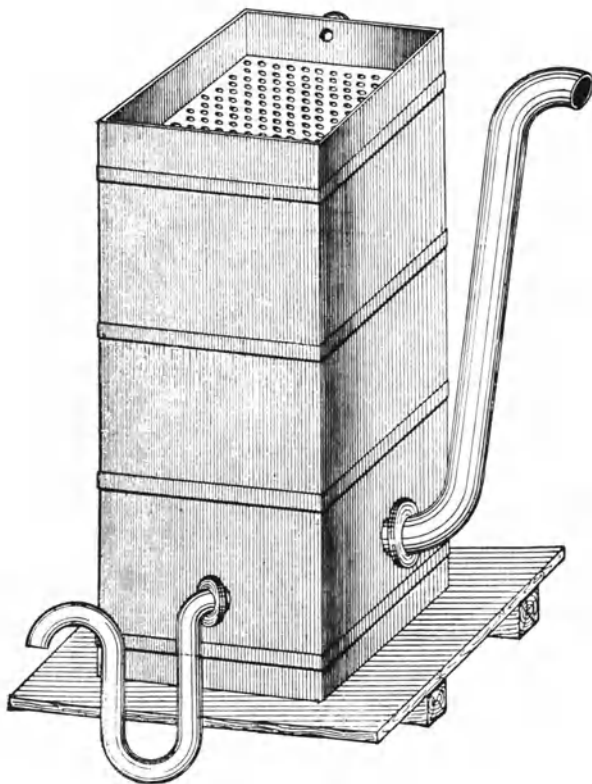


Fig. 19. Amerikanischer Rohrkühler, Dampfraum aus Holz, Kühlrohre aus Kupfer.

meinsamen Wasserkasten durch ein Verteilungseintrittsrohr und ein korrespondierendes Austrittsrohr zusammen.

Wie schon erwähnt, wird bei den amerikanischen Öfen immer eine zentrale Kondensationsanlage angewandt. Dieselbe setzt sich aus einem System von Kühlern zusammen, von denen Fig. 19 ein Element wiedergibt. Der einzelne Kühler besteht aus einem viereckigen Holzkasten mit zwei etwas zurückstehenden Böden, zwischen denen Kupferrohre eingezogen sind, durch welche das Kühlwasser strömt. Diese Kühlrohre sind in den

entsprechend perforierten Holzböden mit Hilfe einer Rohrwalze ganz so eingefügt, wie Siederöhren in einen Rohrdampfkessel. Das Dampfgasgemisch tritt direkt über dem unteren Boden in den von den Kühlrohren durchzogenen Raum ein, um nach oben und um die Kühlrohre herumströmend unterhalb des oberen Bodens in den benachbarten Kühler einzutreten. Die Dämpfe gehen also um die Rohre, das Kühlwasser durch die Rohre. Da der Raum und die Rohre durch die Wirkung der die Dämpfe usw. ansaugenden Ventilatoren etwas unterhalb des atm. Druckes steht, so können Verluste durch Undichtigkeiten nicht eintreten.

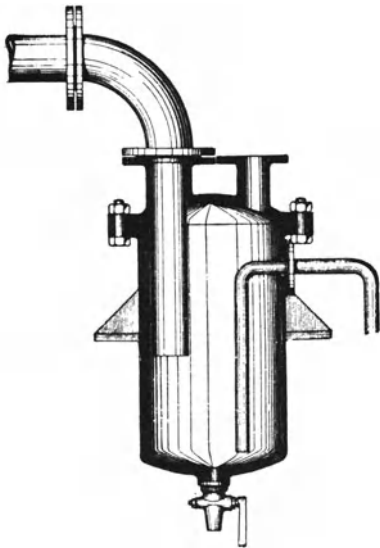


Fig. 20. Scheidegefäß für die Holzgase und Holzessig.

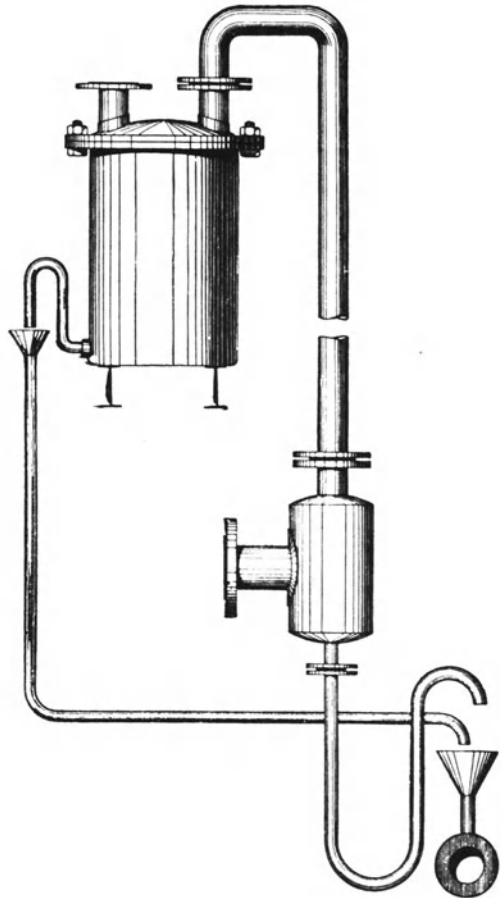


Fig. 21. Scheidegefäß für die Holzgase und Holzessig.

Das Kondensat fließt durch ein Siphonrohr kontinuierlich ab.

Kühler dieser Form, welche den Vorzug der Billigkeit haben, sind, wie schon erwähnt, nur zu gebrauchen, wenn die Entgasungsprodukte durch eine lange Leitung usw. schon so weit abgekühlt in die Kondensationsanlage gelangen, daß ein Ansetzen verkokten Teeres nicht mehr stattfinden kann.

Bei Anwendung der Einzelkühler placiert man nicht selten zwischen Verkohlungsapparat und Kühler ein größeres, kupfernes Hohlgefäß mit Siphonabfluß, um eine gewisse Menge des Teeres schon vor dem Kühler zur Abscheidung zu bringen. Dadurch erreicht man, daß der Teeransatz relativ gering und gutartig und die Reinigung der Kühler erfahrungsgemäß seltener nötig und vor allen Dingen leichter ausführbar wird. Das Kondensat der Teerscheider dieser Art, bestehend aus Teer und Holzessig, läuft der Hauptmenge des Kondensates wieder zu.

Die Vorteile dieser Teerabscheider werden durch eine Neigung, sich durch Teerkoksbildung zu verstopfen, wieder ausgeglichen.

Der Kühlerausfluß mündet immer in eine Vorrichtung (siehe Fig. 20 und 21), welche eine Trennung von Gas und Kondensat ermöglicht und den Ausfluß des letzteren beobachten läßt. Diese Einrichtung ist ferner noch mit einer Hydraulik verbunden, um das Gas und damit jeden Verkohlungsapparat gegen die zentrale Gassammelleitung abzusperren. In Fig. 20 ist die Hydraulik und die Separation von Gas und Flüssigkeit verbunden, in Fig. 21 getrennt.

Vierzehntes Kapitel.

Nachbehandlung der unkondensierbaren Gase und Bewegung derselben.

Über die Zusammensetzung der unkondensierbaren Holzgase, ihrer Mengen, ihrer Eigenschaften usw. hat uns Kap. 5 das Nähere gebracht.

Während man nun zur Kondensation der Gase und Dämpfe sich meist des Einzelkühlsystems bedient, wendet man für die Auswaschung der Gase — sei es zu Heizzwecken, sei es für Kraftzwecke — immer zentrale Einrichtungen an, und mit Recht. In Kap. 3 wurde ausgeführt, daß während der trockenen Destillation von Holz eine Periode der stürmischen Entwicklung von Entgasungsprodukten und speziell von Gasen von sehr hohem Heizwert (Kohlenwasserstoffe, Methan) auftritt. Zur Zeit dieser Periode bedarf aber der Verkohlungsapparat keiner Wärmezufuhr, im Gegenteil wäre eine Kühlung eher am Platze. Arbeitet man nun ohne zentrale Einrichtung zum Verbrennen der Gase, und wird das Gas eines jeden Verkohlungsapparates — wie man dies noch oft genug antrifft — zurück unter seine eigene Feuerung geleitet, dann kann eine Überhitzung des Apparates während dieser Betriebsphase nicht ausbleiben, und eine schnelle Zerstörung desselben, eine Reduktion der Ausbeute, muß eine notwendige Folge sein.

Außerdem sättigen sich die Gase — ihrer Austrittstemperatur aus dem Kühler entsprechend — mit den Holzessigbestandteilen, genau wie sich Luft mit Wasserdampf sättigt. Je nach der Austrittstemperatur und dem Druck, unter welchem die Gase stehen, führen dieselben Holzessigbestandteile, speziell die leichtest siedenden Holzgeistkomponenten, mit weg. Die Menge dieser Holzgasbestandteile kann unter Umständen eine sehr große sein. Verfasser beobachtete in einem Falle 5 % der gesamten Produktion an Essigsäure und Holzgeist.

Diese kostbaren Begleitprodukte des Holzgases müssen demselben durch Waschen mit Wasser entzogen werden. Dabei tritt ein Austausch in der Weise ein, daß die Holzessigbestandteile der Gase in das Waschwasser gehen und Wasserdampf an Stelle von Holzessigdampf in die Gase eintritt.

Schon allein die Notwendigkeit der Gasregulierung beim Verbrennen und des Auswaschens bedingt eine zentrale Sammlung der Holzgase nach dem Austritt aus dem Kühler.

Die Hydraulik eines jeden Kühlers steht mit einer Gassammelleitung in Verbindung, die man aus Gußeisen, haltbarer aber und im Betriebe

billiger aus Kupfer anfertigt. Bei großen Anlagen nehmen diese Sammelleitungen schon recht in die Augen fallende Dimensionen an.

Um die Reinigung der Gaswaschapparate seltener zu machen, placiert man zwischen Gassammelleitung und Gaswaschapparaten wohl auch noch einen aus dem Gasanstaltsbetriebe entnommenen Teerscheideapparat, welcher durch Prellwirkung mitgerissene Teernebel abscheidet und in tropfbar flüssiger Form zur Ausscheidung bringt.

Die Entziehung der Holzessigbestandteile aus den Holzgasen geschieht in kupfernen oder auch eisernen, dann aber ausgemauerten Skrubbern. ähnlich denen der Gasanstalten.

Die Anwendung der Skrubber zum Auswaschen der Gase ist nicht neu, obgleich die Wirkung derselben oft nicht befriedigte. Dies lag aber nicht an dem Prinzip, sondern an der viel zu kleinen Dimensionierung der Skrubber.

Nachdem man sich aber die Erfahrungen der Steinkohlengasindustrie zunutze gemacht hat, und die Holzgase in den Skrubbern nur genügend lange mit den Wassertröpfchen und Nebeln in Berührung läßt, ist auch die Wirkung nicht ausgeblieben.

Kleine Anlagen begnügen sich mit einem Skrubber, größere wenden deren zwei an, schalten dieselben entweder parallel oder behufs Anreicherung des Waschwassers, welches dann mit dem Gas im Gegenstrom läuft, auch hintereinander. Fig. 22 zeigt die Parallelschaltung zweier Skrubber. Bei Nacheinanderschaltung wird das Bild des Waschwasserweges etwas anders.

Das Gas tritt dann unten in den ersten Skrubber ein, steigt durch die Koksfüllung oder besser Holzhordeufüllung nach oben, um dann hier in den unteren Teil des zweiten Skrubbers einzutreten. Skrubber II empfängt das Waschwasser durch eine mechanisch wirkende Verteilungsleitung von dem Wasserreservoir. Das Waschwasser von Skrubber II fließt in einen Bottich, von wo es durch eine Pumpe, Montejus usw. auf den Skrubber I verteilt wird. Der Ausfluß des letzteren stellt das in den Aufarbeitungsbetrieb eingehende, konzentrierte Waschwasser dar. Dasselbe fließt in die Sammelbottiche für Rohholzessig und kommt mit diesem zur Verarbeitung.

Man kann rechnen, daß die Waschwässer ca. 10—15 % vom Gewicht des täglich zu verarbeitenden Holzquantums betragen, und daß durch Anwendung richtig dimensionierter Skrubber die Ausbeute an Essigsäure und speziell Holzgeist um mehrere Prozente steigt.

Von den Skrubbern, welche gleichzeitig die Rolle von Gassammelapparaten übernehmen, treten die Gase in die Hauptverteilungsleitung ein, nachdem man sie noch einen hydraulischen Sicherheitsapparat passieren läßt, um ein Zurückschlagen von Flammen in die Skrubber zu verhindern, falls einmal durch Zutritt falscher Luft eine Explosion an einer Verbrennungsstelle vorkommen sollte.

Von der Hauptverteilungsleitung gehen Zweigleitungen mit Absperrorganen an die einzelnen Konsumstellen (Feuerungen von Verkohlungs-

apparaten, von Dampfkesseln, von Acetonapparaten oder auch zur Kraft-
erzeugung in Explosionsmotore).

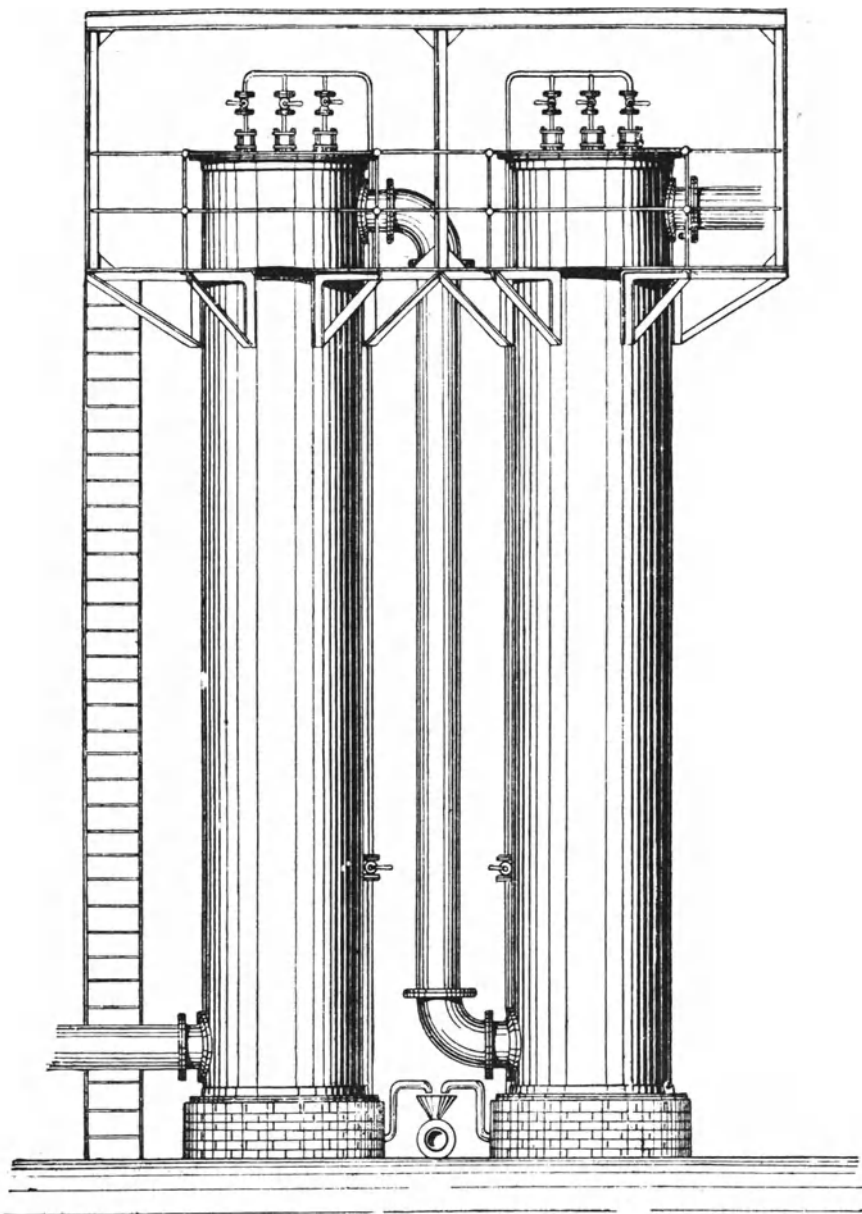


Fig. 22. Anlage zum Auswaschen der Holzgase.

Handelt es sich um Sammelleitungen und Verteilungsleitungen von beträchtlicher Länge, oder sind sonst mechanische Widerstände zwischen Verkohlungsapparat und Gasverbrauchsstelle vorhanden, so werden zwischen Kühler und Skrubber Hochdruckventilatoren zum Bewegen der Gase eingebaut. Als solche verwendet man entweder gewöhnliche Kapselgebläse oder auch Rootsgebläse in Bronze, nur muß für eine gute Regulierung derselben Sorge getragen werden und auch dafür, daß ein Reserveapparat vorhanden ist, der in Fällen von Betriebsstörungen sofort eingeschaltet werden kann.

Die Anwendung von Ventilatoren ist unbedenklich, sobald es sich nur um geringe Widerstände handelt und wenn die Konstruktion der Retorte einen absolut sicheren Verschluß derselben zuläßt.

Ist dies nicht der Fall, kann also Luft in die Retorte eintreten, so bedingt die Anwendung von Ventilatoren einen Rückgang in der Ausbeute an Essigsäure und speziell Holzgeist. Dieser Rückgang wird erstens dadurch bedingt, daß entsprechend dem Sauerstoffzutritt gewisse Mengen Essigsäure verbrennen und Methylalkohol in Formaldehyd übergeht, zweitens, daß die Gasmenge größer wird und dadurch die Verluste, welche durch Sättigung derselben mit Holzessigbestandteilen mehr oder weniger immer entstehen, sich mehren. Auch kann bei starkem Absaugen und Luftzutritt ins Innere, abgesehen von der Quantität der Produkte, auch die Qualität ungünstig beeinflusst werden, wie Verfasser an einer patentierten, rotierenden Retorte zur Verarbeitung von Sägemehl usw. konstatieren konnte. — In diesem speziellen Falle ging ein großer Teil des Methylalkohols in Formaldehyd über, im Holzessig deutlich und quantitativ nachweisbar..

Beim Passieren der formaldehydhaltigen Holzessigdämpfe durch Kalkmilch werden aus dem Formaldehyd durch Einwirkung von freiem $Ca(OH)_2$ — vielleicht auch schon durch das Calciumacetat selbst — Aldehydharze oder auch Verbindungen, ähnlich dem Formosezucker gebildet. Diese mischen sich dem Verdampfungsrückstand bei, so daß nicht essigsaurer Kalk von 80 $\%$, sondern nur solcher von 65—71 $\%$ entsteht. Aus dem essigsauren Kalk konnten diese aus Formosezucker oder ähnlichen Verbindungen bestehenden Formaldehydumwandlungsprodukte mit absoluten Alkohol entfernt und in Substanz in großen Mengen isoliert werden, so daß der Gehalt des Produktes an Calciumacetat weit über 80 $\%$ stieg.

Sind dagegen die Retorten dicht, so ist die Anwendung eines Ventilators zum Bewegen der Gase aus den Kühlern zum Skrubber und vom Skrubber zur Verbrauchsstelle mit Vorteilen verbunden, z. B. werden alle durch sog. Rauchen der Retorte entstehenden Verluste vermieden.

Große Ventilatoren erfordern freilich auch ziemlich viel Kraft zum Antrieb, bedingen also besondere Betriebskosten, speziell wenn die Widerstände in Saugleitung und Druckleitung größere sind.

Die Chancen, welche die Ausnutzung des Holzgases für Kraftzwecke bietet, wurden schon eingehend auf S. 49 erörtert.

Fünfzehntes Kapitel.

Die Aufarbeitung des rohen Holzessigs auf Rohholzgeistlösung und Calciumacetat.

I. Entteerung des rohen Holzessigs.

Bei der trockenen Destillation des Holzes wird teils aus den Kühlern, teils auch vor denselben ein Kondensat erhalten, welches bei Laubholz aus einem Gemisch von rohem Holzessig und Teer besteht, aus welchem sich der letztere durch sein höheres spez. Gewicht in der Ruhe unterhalb des Holzessigs absetzt. Bei Nadelholz dagegen erhält man neben Teer und Holzessig noch Terpene und Harzöle, die sich mit dem Teer vermischen und das spez. Gewicht desselben reduzieren, so daß das Terpen — Teergemisch meist auf dem Holzessig schwimmt.

Das Kondensat durchfließt eine Reihe von Holzbottichen, deren Füllraum einer Tagesproduktion entsprechen muß, und welche durch Überlaufrohre miteinander in Verbindung stehen. Dadurch wirkt das ganze System als eine große Florentiner Flasche, welche den Holzessig, den Teer und event. das Gemisch von Teer und Terpenen (bei Nadelholz) nach dem spez. Gewicht trennt und die Produkte in entsprechende Sammelbottiche verteilt. Von diesen aus gelangen Holzessig, Teer oder das Gemisch von Teer und Terpenen zur Weiterverarbeitung.

Die normalen Bestandteile des rohen Holzessigs von Laubholz und Nadelholz sind bereits auf S. 51 zusammengestellt.

An dieser Stelle wurde auch schon erwähnt, daß der Holzessig als solcher nur selten oder nie in Quantitäten verkäuflich ist, und daß man infolgedessen gezwungen ist, denselben auf marktfähige und für weiteren Versand mehr geeignete Produkte aufzuarbeiten.

Als Produkte dieser Art kommen in Betracht:

brauner, essigsaurer Kalk mit 67 % $(CH_3COO)_2Ca$,

grauer, essigsaurer Kalk mit 80 % $Ca(CH_3OOC)_2$,

kristallisiertes Natriumacetat,

wasserfreies Natriumacetat,

Rohholzgeist.

Der Rohholzgeist bildet immer das Destillat aus dem mit Kalkmilch oder Sodalösung neutralisierten Holzessig, und soll dessen Gewinnung an anderer Stelle besprochen werden.

Der rohe Holzessig enthält stets einen größeren Prozentsatz eines ganz charakteristischen Teerproduktes in Lösung. Wird nun der rohe, gelösten Teer enthaltende Holzessig mit Kalkmilch neutralisiert, der Holzgeist abdestilliert und die dann verbleibende Kalkacetatlösung unter Abschäumen der sich abscheidenden Teerprodukte in mit Feuer oder Dampf-doppelboden geheizten Pfannen bis zur Breikonsistenz eingedampft, und der Brei schließlich auf durch Feuer oder Feuergasen beheizten Plandarren fertig getrocknet, so resultiert ein braunschwarzes oder auch grauschwarzes Produkt, welches aus den auf S. 53 angegebenen Gründen nicht mehr als 67 % Calciumacetat enthält und unter dem Namen „Braunkalk“ in den Handel kommt.

Früher wurde fast nur dieses Präparat hergestellt und verkauft.

Dasselbe bietet nun sowohl bei der trockenen Destillation behufs Überführung der Essigsäure in Rohaceton durch sein Erweichen und Verkleben der Masse, als auch bei der Zersetzung mit Schwefelsäure behufs Herstellung einer konzentrierten Essigsäure durch ein ähnliches Verhalten fabrikatorische Schwierigkeiten.

Dieselben waren bei der früher üblichen, jetzt aber unrationellen Herstellung von Essigsäure mittels Salzsäure aus essigsauerm Kalk weniger empfindlich.

Die heutige Essigsäure- und auch die Aceton-Industrie kann mit Braunkalk nichts Gedeihliches anfangen, und darum sind moderne Holzverkohlungs-Anlagen mehr oder weniger gezwungen, ein reineres Rohmaterial, nämlich den grauen, essigsaueren Kalk herzustellen.

Um dies tun zu können, muß der rohe Holzessig auf irgend eine Weise vor der Neutralisation von gelöstem Teer befreit werden, denn dieser ist es, welcher sich dem Kalkacetat größtenteils beimischt und dann obengenannte Ubelstände bedingt.

Am einfachsten erreicht man die Entfernung des gelösten Teeres aus Rohholzessig durch eine Destillation desselben, wobei der Teer mit der auf S. 58 gegebenen Zusammensetzung zurückbleibt und ein Destillat erhalten wird, welches den Namen „Hellessig“ führt und ungefähr die folgende Zusammensetzung zeigt:

	Destillat aus	
	Rohbuchenholzessig %	Kohnadelholzessig %
Essigsäure	8,5	3,15
Holzgeist	3,2	1,56
Wasser	87,8	95,29
Verdampfungsrückstand .	0,1	0,10

Würden nun die im destillierten Holzessig enthaltenen, organischen Säuren lediglich aus Essigsäure bestehen, so müßte man bei genauer

Sättigung des destillierten Holzessigs von Buchenholz mit Kalkmilch aus 100 kg desselben

$$60 : 79 = 8,9 : x$$

$$x = 11,71 \text{ kg Kalkacetat von } 100\%$$

erhalten. Diesen 11,71 kg Kalkacetat von 100 % mischen sich zunächst die 0,1 kg Verdampfungsrückstand hinzu und außerdem diejenige Menge Kristallwasser, welche dieses Salz bei einer Trockentemperatur von 120 bis 130° C. festhalten kann. Ein Überschreiten dieser Trockentemperatur ist unstatthaft, weil schon bei 150° C. Säureverluste durch Ketonbildungen eintreten beginnen.

Das essigsäure Calcium (Mol. Gewicht = 158) kristallisiert nach der Literaturangabe mit einem Mol. Kristallwasser. Auf 11,71 kg Kalkacetat von 100 % kommen demnach:

$$158 : 18 = 11,71 : x$$

$$x = 1,33 \text{ kg Wasser.}$$

8,9 kg Essigsäure (= 100 kg destillierter Holzessig) liefern also theoretisch:

11,71 kg Kalkacetat von 100 % mit

1,33 „ Kristallwasser und

0,10 „ Verdampfungsrückstand

13,14 kg bei 125° getrockneter Verdampfungsrückstand.

Ein solches Salz müßte, nach der Methode von Fresenius bestimmt, einen Gehalt von

$$13,14 : 11,71 = 400 : x$$

$$x = 89,11\%$$

aufweisen.

Die Praxis zeigt aber, daß man mit dem einmal destillierten Holzessig auf Calciumacetat dieser theoretisch möglichen Konzentration nicht kommt.

Destillierter Buchenholzessig erlaubt eine Maximalkonzentration von 82—84 %, Nadelholzessig dagegen nur eine solche von 75—78 % im daraus gewonnenen Calciumacetat.

Welches sind nun die Ursachen der Differenzen in der theoretisch sich berechnenden und praktisch erreichbaren Konzentration des essigsäuren Kalkes?

Dieselben sind einmal darin zu suchen, daß sowohl die zur Sättigung gelangende Essigsäure, als auch das Sättigungsmittel (Kalk) keine chemisch reine Körper darstellen.

Neben der Essigsäure enthält der Holzessig auch noch gewisse Mengen von Propion- und Buttersäure. Da nun die Essigsäurehomologen mit als Essigsäure bestimmt werden, so ist es sicher, daß zunächst schon durch die Gegenwart dieser Fremdsäuren die Konzentration des essigsäuren Kalkes scheinbar herabgesetzt werden muß, und diese Reduktion kann bei einem Fremdsäuregehalt von 5 % schon allein 3—4 % ausmachen.

Die Gegenwart von Fremdsäuren allein gibt also noch nicht einen genügenden Anschluß über die Differenz der praktisch erzielbaren und theoretisch möglichen Konzentration des essigsauren Kalkes, um so weniger, wenn man die noch wesentlich geringere Konzentration des aus Nadelholz-essig erhaltenen, essigsauren Kalkes ins Auge faßt.

Hier muß also noch ein anderer Prozeß stattfinden, welcher auf die Konzentration des essigsauren Kalkes von entscheidendem Einfluß ist.

Wir haben oben gesehen, daß der aus rohem Holzessig erhaltene, destillierte Holzessig nur ca. 0,1 % Verdampfungsrückstand bei 100° C. aufweist. Diese Zahl und die fast wasserhelle Farbe des Holzessigs beweisen, daß in ihm Teerbestandteile im engeren Sinne nicht mehr vorhanden sind.

Betrachten wir nun den daraus durch Sättigen mit Kalkmilch hergestellten, essigsauren Kalk, so belehrt schon der Augenschein, daß derselbe teerartige Produkte enthält, und beim Auflösen des essigsauren Kalkes in Salzsäure gelingt es, diese Teerbestandteile in Substanz zu isolieren.

Das Ausgangsprodukt war teerfrei, das Endprodukt enthält Teer. Damit ist bewiesen, daß sich bei dem Neutralisationsprozeß oder dem darauffolgenden Verdampfprozeß Vorgänge abspielen, die sekundäre Neubildungen von Teer oder teerähnlichen Produkten zur Folge haben.

Es wurde ferner schon darauf hingewiesen, daß im Holzessig viele Produkte aldehydartigen Charakters, Phenole, Chinone usw., enthalten sind, kurz Körper, die bei der Einwirkung von Säure oder noch mehr von Alkalien stark verändert werden und daher in Produkte übergehen, wie z. B. Aldehydharze, die oft ein völlig teerartiges Aussehen haben.

Es gibt nun von allen diesen Körpern nicht einen, welcher so leicht wie Acetaldehyd (auch Formaldehyd) beim Erhitzen mit alkalischen Erden oder auch schon mit Salzen organischer Säuren in Aldehydharz oder auch in zuckerähnliche Massen übergeht.

Acetaldehyd und Formaldehyd sind nun in den Holzdestillationsprodukten stets enthalten, und der letztere vor allen Dingen von dem Holzessig durch irgend eine fraktionierte Destillation nicht trennbar. Wird aber aldehydartiger Holzessig neutralisiert und die Lösung eingetrocknet, so gehen die genannten Aldehyde dabei größtenteils in Aldehydharze (oder auch Formosezucker) über, kurz, es verwandelt sich ein flüchtiges Produkt in ein nichtflüchtiges, welches noch Basen chemisch binden kann und sich dem Verdampfungsrückstand — essigsaurem Kalk — beimischt.

Dieser Vorgang gibt die Erklärung des Vorkommens von teerartigen Massen in dem essigsauren Kalk des Handels, trotzdem der Holzessig vor dem Neutralisieren völlig teerfrei war. Die Erklärung wird noch dadurch erhärtet, daß diese teerartigen Massen wasserlöslich sind, daß sie dem essigsauren Kalk auf dem Wege der Extraktion mit Alkohol entzogen werden können, und daß der Alkoholverdampfungsrückstand ganz das Verhalten von Aldehydharzen zeigt.

Die teerartigen Bestandteile im essigsauen Kalk des Handels möchte Verfasser — obgleich diesbezügliche wissenschaftliche Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind — nicht als Teer im engeren Sinne, sondern als aus flüchtigen Holzessigbestandteilen, wie Aldehyden, Ketonen, Phenolen, sekundär entstandene Kondensationsprodukte ansehen.

Auf gleichem Wege dürfte der Blasenteer entstanden sein, und zwar durch Einwirkung gewisser Bestandteile der Holzessigdämpfe oder Teerdämpfe auf leicht der Veränderung zugängige Produkte der aus einem Verkohlungsapparat entweichenden Holzdestillate während der Kondensation derselben in dem Kühler des Verkohlungsapparates und Extraktion dieser Polymerisationsprodukte durch den Holzessig bzw. der in ihm enthaltenen Essigsäure und des Holzgeistes.

Zur Aufarbeitung des Holzessigs auf grauen, essigsauen Kalk von 80 % ist es also auf alle Fälle nötig, den Holzessig vor der Neutralisation durch eine Destillation von dem gelösten „Blasenteer“ zu befreien, denn ohne diese Destillation würde man nur einen essigsauen Kalk von ca. 67 % Gehalt an Calciumacetat erhalten. Der Handel verlangt aber eine Konzentration von ca. 80 %.

Zur Überführung des Holzessigs in eine Calciumacetatlösung, welche beim Eindampfen und Eintrocknen ein mindestens 80 %iges Calciumacetat ergibt, werden heute 4 Verfahren angewendet, welche nachstehend erörtert werden sollen.

A. Aufarbeitung des rohen Holzessigs auf dem Wege der einfachen Destillation unter Sättigung des verflüssigten Destillates. (A-Verfahren genannt.)

Den scheinbar einfachsten Weg bietet die durch nachstehende Tabelle wiedergegebene Arbeitsmethode, welche in den Werken der Vereinigten Staaten fast ausschließlich zur Anwendung kommt:

100 kg Rohholzessig von der auf S. 52 gegebenen Zusammensetzung werden destilliert und liefern dabei:

Rückstand: ca. 7 kg teerartige Produkte. Nochmals destillieren unter Anwendung freien Feuers		→ ca. 93 kg Destillat. Mit 21 kg Kalkmilch von 20% neutralisieren, Holzgeist mittels Kolonnenaufsatz abdestillieren	
4,2 kg Hartpech	2,8 kg Essigsäure enthaltendes Destillat	106,5 kg Calciumacetatlösung. Eindampfen und eintrocknen	7,5 kg Rohholzgeist von 40 Gew.-%
		91,75 kg zu verdampfen- des Wasser	14,75 kg essig- saurer Kalk von 80%
			Zur Rekti- fikation

Zur Ausführung dieses Verfahrens wird der Holzeßig in kupfernen Blasen, siehe Fig. 23, welche durch gespannten Dampf geheizt werden, einer einfachen Destillation unterworfen, wobei ca. 7 % und mehr der Einfüllung als sog. Blasenteer (Zusammensetzung siehe S. 58) im Rückstand verbleiben, und ca. 93 % als Destillat gewonnen werden.

Das Destillat — sog. Hellessig — ist von wechselnden Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger Öle begleitet, die teils auf dem Holzeßig schwimmen, teils aber auch untersinken. Diese Öle werden mechanisch entfernt, indem man den Holzeßig der Ruhe überläßt und die Ölschichten dann abzieht, oder denselben auch durch eine Reihe miteinander verbundener Bottiche, die als Florentiner Flaschen wirken, kontinuierlich durchfließen läßt.

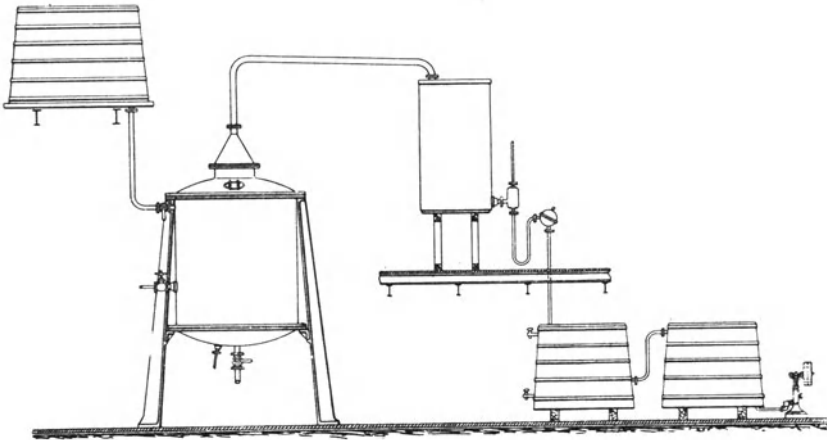


Fig. 23. Destillationsanlage zur Entteerung des Holzeßigs durch eine einfache Destillation.

Der entölte Holzeßig; welcher als wesentliche Bestandteile Essigsäure und Holzgeist (Gemisch, bestehend aus hauptsächlich Methylalkohol, Methylacetat, Acetaldehyd, Aceton, Allylalkohol) enthält, wird entweder direkt durch eine fraktionierte Destillation von den Holzgeistprodukten befreit, oder besser mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, und dann erst die Holzgeistprodukte abdestilliert. Der erste Weg liefert einen Holzgeist, welcher neben freier Essigsäure auch noch relativ viel Methylacetat enthält, wodurch empfindliche Essigsäureverluste entstehen können. Eine direkte Entgeistung des Holzeßigs ist also nicht zu empfehlen. Der zweite Weg — d. h. Neutralisation des destillierten Holzeßigs mit Kalkmilch und Separieren des Holzgeistes durch eine fraktionierte Destillation — liefert ein essigsäurefreies Produkt, dessen Gehalt an Methylacetat nur gering ist.

Aus diesem Grunde wählt man fast immer den zweiten Weg.

Bei der in geschlossenen, mit Rührwerk ausgestatteten Holzbottichen vollzogenen Neutralisation des Holzessigs mit Kalkmilch bilden sich Niederschläge, welche teils aus den in der Kalkmilch enthaltenen Produkten gebildet werden (z. B. Aluminiumacetat, basische Eisenacetate), teils aber auch organische Kalkverbindungen darstellen, die durch Einwirkung der Kalkmilch auf gewisse Bestandteile des Holzessigs (Acetaldehyd, Formaldehyd, Brenzcatechin, Phenole usw.) entstehen und durch ihre schmierige und klebrige Beschaffenheit lästig werden können.

Die Niederschläge werden gewöhnlich durch Sedimentieren oder auch durch eine Filtration mittels Filterpresse beseitigt und ausgewaschen, und hängt die mehr oder weniger leicht durchführbare Filtrierbarkeit mit der Art der Sättigung zusammen. Saure Lösungen filtrieren schwerer, alkalische Lösungen leichter. Die filtrierte Calciumacetatlösung, welche bei Buchenholzessig ca. 10 % Calciumacetatlösung enthält, muß man auf dem Wege der kontinuierlichen oder periodischen Rektifikation von dem Holzgeist befreien, wobei je nach der Apparatkonstruktion ein Rohholzgeist von 40—95 % und eine holzgeistfreie Calciumacetatlösung resultieren, welche letztere durch Verdampfen und Eintrocknen auf essigsauren Kalk aufzuarbeiten ist.

Die Vorgänge und die Ausführung der Holzgeistseparation auf dem Wege der Rektifikation werden im Kap. 14, II „Isolierung und Aufarbeitung des Rohholzgeistes“, die der Gewinnung des Calciumacetates im Kap. 14, III „Aufarbeitung der Calciumacetatlösung“ behandelt.

Zum Vergleich des praktischen Wertes der verschiedenen in der Praxis ausgeübten Entteerungsverfahren des Holzessigs durch Destillation dient die aufzuwendende Brennmaterialmenge, da sie die Hauptkosten bei der Aufarbeitung des Holzessigs ausmacht. Aus diesem Grunde sollen für die diversen Verfahren entsprechende Vergleichswerte aufgestellt werden.

Unter Zugrundelegung einer Verdampfungswärme von

85 Kal. pro 1 kg Essigsäure	von 120° C. und 760 mm Druck,
264 „ „ 1 „ Methylalkohol	„ 66° „ „ 760 „ „
536 „ „ 1 „ Wasser	„ 100° „ „ 760 „ „

und unter Vernachlässigung der geringen Differenzen, welche bei der Verdampftemperatur des Holzessigs (100° C.) durch den Sättigungszustand der Essigsäuredämpfe und Methyldämpfe bedingt werden, berechnet sich die mittlere Verdampfungswärme des Holzessigs bei 100° C. wie folgt:

$$\begin{array}{r} 8,9 \quad 85 = 756,5 \\ 3,2 \quad 264 = 844,8 \\ 87,80 \quad 536 = 47\,060,8 \\ \hline 99,90 \text{ kg} = 48\,662,1 \end{array}$$

$$\text{zu. } \frac{48\,662,1}{99,9} = 487 \text{ Kal. pro 1 kg.}$$

Die Aufarbeitung des Holzessigs nach Tabelle auf S. 169 erfordert also folgenden Aufwand an Wärmeeinheiten:

a)	100 kg Holzessig von 20° auf 100° erhitzen (spez. Wärme = 1 angenommen) = 100 (100 - 20) = 8000 Kal.
b)	93 „ Holzessig abdestillieren = 93 . 487 = 45291 „
c)	114 „ Calciumacetatlösung auf 100° C. erhitzen und Holzgeist abdestillieren (nach Hausbrand: Wirkungsweise des Rektifizierapparates 1893, S. 83) = 7700 „
d)	91 „ Wasser aus 106 kg Calciumacetatlösung verdampfen = 91 . 536 = 48776 „
<hr/>	
	Summa der zur Durchführung der Operationen a, b, c, d des Verfahrens der Tabelle auf S. 169 erforderlichen Wärmeeinheiten (theoretisch berechnet) = 109767 „

B. Destillationsverfahren unter Anwendung des sogen. Dreiblasensystems und Sättigung der Holzessigdämpfe. (B-Verfahren.)

Ganz anders gestaltet sich nun der Arbeitsgang und der Brennmaterialaufwand, und wenn man das bei der Destillation des rohen Holzessigs entstehende Dampfgemisch von Wasser, Essigsäure und Holzgeist nicht erst kondensiert und dann neutralisiert, sondern dampfförmig in Kalkmilch eintreten läßt, welche sich in ohne Betriebsunterbrechung ein- und ausschaltbaren Vorlagen befindet, die sowohl mit der Holzessigdestillierblase, als auch mit einem Kühler verbunden sind. Der ganze Vorgang spielt sich dann im Sinne der nachstehenden Tabelle ab.

100 kg Rohholzessig sind zu destillieren, wobei die Dämpfe durch 18,4 kg Kalkmilch geleitet werden.

Destillationsrückstand: 7 kg Teer, mit Feuer nachdestilliert	Aus der Kalkmilchblase: → 64,55 kg Kalkacetatlösung, eindampfen und eintrocknen	Aus dem Holzgeistkühler: 30 kg Rohholzgeist von 10%	16,85 kg Abdampf
4,2 kg Hartpech	55,20 kg Abdampf	Zur Rektifikation	
2,8 kg Destillat, mit 2,6 kg Kalkmilch neutralisieren 5,4 kg	14,75 kg essigsauren Kalk von 80%		
Kalkacetatlösung			

Die einfachste Form eines zur Ausführung dieser Operationen dienenden Apparates besteht aus der Verbindung von drei Blasen mit einem Kühler, wie dies die Fig. 24 zeigt.

In die größte der Blasen, welche immer aus Kupfer gefertigt und mit einer kupfernen Heizschlange ausgestattet ist, wird der Rohholzessig gewöhnlich aus einem höher stehenden Bottich eingefüllt und durch die Heizschlange zum Sieden gebracht. Vorher sind die beiden anderen Blasen, welche aus Eisen gefertigt sein können, zu ca. 30 % ihres Inhaltes mit 20 %iger Kalkmilch chargiert.

Von der Holzessigblase mündet ein gelochtes Rohr auf den Boden der ersten Blase, welche durch ein gleiches Rohr mit der höher stehenden,

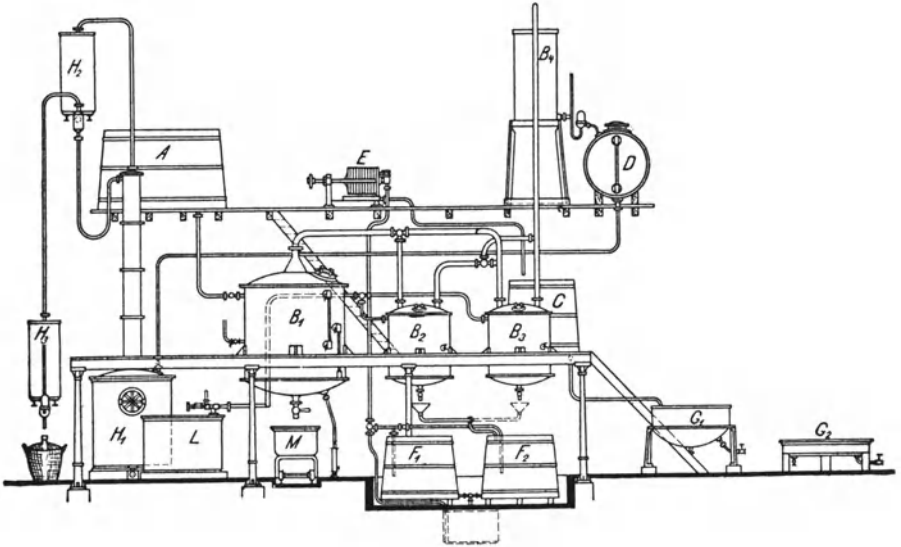


Fig. 24. Dreiblasensystem zum Entteeren des rohen Holzessigs durch Destillation unter gleichzeitiger Erzeugung von Calciumacetatlösung und Holzgeistlösung (ältere Form).

dritten Blase, und diese endlich durch ein Übersteigrohr mit dem Kühler in Verbindung steht.

Als besondere Armaturen tragen die einzelnen Blasen Sicherheitsvorkehrungen, um das Entstehen einer Luftleere und dadurch das event. Zusammendrücken der Kupferblase oder das Zurücksteigen der Flüssigkeiten von einer Blase zur anderen zu vermeiden.

Die aus der ersten Blase aufsteigenden Dämpfe, bestehend aus H_2O , CH_3COOH und ihre Homologen, sowie die Holzgeistkomponenten, treten in die Kalkmilch der ersten Vorlage ein, sich so lange kondensierend, bis der Inhalt ins Sieden kommt.

Die die zweite Blase verlassenden Dämpfe — wesentlich aus H_2O und Holzgeistkomponenten bestehend — enthalten noch geringe Mengen

CH_3COOH , welche sich bei der Schnelligkeit des Dampfdurchganges durch die Kalkmilch der Bindung entzogen haben.

In der dritten Blase wiederholt sich der gleiche Vorgang.

Die die dritte Blase verlassenden Dämpfe bestehen nur noch aus H_2O und Holzgeist, welcher naturgemäß als der leichtest flüchtige Bestandteil des Holzessigs zuerst übergeht, und in dem Kühler als ein Destillat von 30—40 % kondensiert wird.

Da es die Dimensionen der Vorlagen meist nicht erlauben, die ganze Kalkmilchmenge auf einmal vorzulegen, so muß man von Zeit zu Zeit prüfen, ob die Kalkmilch der ersten Vorlage gesättigt ist oder nicht. Diesen Punkt erkennt der geübte Arbeiter lediglich an dem Aussehen einer entnommenen Probe, ja auch schon an dem Geruch; auch werden solche Prüfungen mittels Reagenzien vorgenommen, um den richtigen Sättigungsgrad zu konstatieren.

Der anfangs mit 30—40 % ablaufende Holzgeist wird nach und nach immer schwächer, und sobald ca. 30 % des eingelegten Holzessigs aus dem Kühler kondensiert sind, kann man an dem Destillat mittels Aräometer keinen Holzgeist mehr erkennen, ein Zeichen, daß die Holzgeistperiode zu Ende ist.

Im Durchschnitt zeigt dann das Destillat ca. 10 % Holzgeistgehalt.

Sobald kein Holzgeist mehr übergeht, schaltet man den Kühler aus und führt die aus der dritten Blase entweichenden Dämpfe von dieser aus (z. B. durch das geöffnete Mannloch) oder auch mittels besonderer Leitung ab, wobei die Dämpfe zum Zwecke der Vorwärmung ausgenutzt werden können.

Beim Durchstreichen der aus dem Rohholzessig entwickelten Dämpfe durch die Kalkmilch spielen sich eine ganze Reihe chemischer Prozesse ab. Zunächst wird die Essigsäure und ihre Homologen an Kalk zu Calciumacetat gebunden, Methylacetat wird verseift und in Calciumacetat und Methylalkohol zerlegt.

Neben diesen beabsichtigten Reaktionen treten aber noch Nebenreaktionen auf, von denen besonders die Umwandlung von Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfurol) in mehr oder weniger harzartige Produkte, die sich teils ausscheiden, teils aber noch in Lösung bleiben und dadurch dem Endprodukt den sog. „Teergehalt“ erteilen. Auch ein Teil der leichten Teeröle und der Phenole wird von der Kalkmilch teils verseift, teils emulgiert und zurückgehalten, kurz, das Neutralisationsprodukt stellt eine kaffeebraune, eigentümlich und intensiv riechende, trübe Flüssigkeit dar, die sich bei richtigem Sättigungsgrad unter Ausscheidung eines kaffeebraunen Bodensatzes, bestehend aus unlöslichen Begleitprodukten des gebrannten Kalkes (Sand usw.), aus basischem Eisen- und Aluminiumacetat, Verbindungen von Kalk mit harzartigen Umwandlungsprodukten von Aldehyden, Phenolen, klärt.

War der Sättigungsgrad richtig, d. h. schwach alkalisch, so bietet die Entfernung der suspendierten Bestandteile, sei es durch Sedimentieren oder mittels Filtration durch eine Filterpresse, keine Schwierigkeiten.

Zeigt der Inhalt der ersten Blase diese Beschaffenheit, so muß der Betrieb behufs Entleerung unterbrochen werden. Zunächst öffnet man die Luftventile der Blasen *I* und *II* und stellt die Dampfzufuhr zur Blase *I* ab. Nach wenigen Minuten schon hört die Dampfentwicklung auf, und der Inhalt von Blase *II* kann in die entsprechenden Reservoirs entleert werden. Darauf läßt man die Kalkmilch der Blase *III* nach Blase *II*, füllt Blase *III* mit frischer Kalkmilch und öffnet nun wiederum die Dampfzufuhr zur Blase *I*, worauf der Prozeß von neuem beginnt.

Die Destillation wird fortgeführt, bis nichts mehr übergeht. In der Blase verbleibt dann ein mehr oder weniger konzentrierter Teer, welcher bedeutende Mengen (siehe Analysen S. 58) Essigsäure enthält. Gewöhnlich beläßt man den Teer während einer Anzahl Operationen in der Blase, um ihn dann zu entleeren und auch von Essigsäure zu befreien.

Hierüber siehe unter dem betreffenden Abschnitt.

Ein großer Vorzug des Dreiblasenverfahrens ist darin zu erblicken, daß mit der Entteerung des rohen Holzessigs zugleich die Entgeistung der Calciumacetatlösung und auch eine Konzentration derselben, herbeigeführt durch den die Lösung durchstreichenden Dampfstrom, verbunden ist.

Als Produkte dieses Verfahrens wird eine ca. 20—25 %ige Calciumacetatlösung und eine ca. 10 %ige Holzgeistlösung erhalten.

Es fehlt nun nicht an Modifikationsvorschlägen zur Ausführung des eben beschriebenen, im allgemeinen vorzüglich arbeitenden Verfahrens.

Ein großer, mit demselben verbundener Übelstand ist in der jedesmaligen Stilllegung der Destillation zu erblicken, wenn die Kalkmilch gewechselt werden muß.

Fig. 25 zeigt eine vom Verfasser getroffene Abänderung, mit deren Hilfe auch während des Wechsels der Kalkmilch die Destillation ununterbrochen weitergeführt werden kann.

Dies geschieht dadurch, daß die von der ersten Blase abgehende Leitung für die Holzessigdämpfe durch eine Dreiweghahneinrichtung sowohl mit der ersten, als auch mit der zweiten Blase in Verbindung gebracht werden kann, derart, daß beide Blasen sowohl an erste, als auch an zweite Stelle kommen können. Die von den Blasen kommenden Dampfableitungsröhre stehen durch eine ähnliche Einrichtung mit dem Kühler in Verbindung.

Ist nun die erste Vorlage gesättigt, so wird dieselbe durch Stellung der Umschaltleitung ausgeschaltet, entleert und neu mit Kalkmilch gefüllt. Während dieser kurzen Zeit gehen die Dämpfe nur durch Vorlage *II*. Sobald Vorlage *I* wieder betriebsbereit und eingeschaltet ist, geht der Dampfstrom erst nach Vorlage *II*, dann nach Vorlage *I* und endlich zum Kühler.

Eine Umschaltvorrichtung dieser Art gestattet zwar, eine Holzeßigfüllung ohne Unterbrechung aufzuarbeiten, sie gestattet aber noch nicht

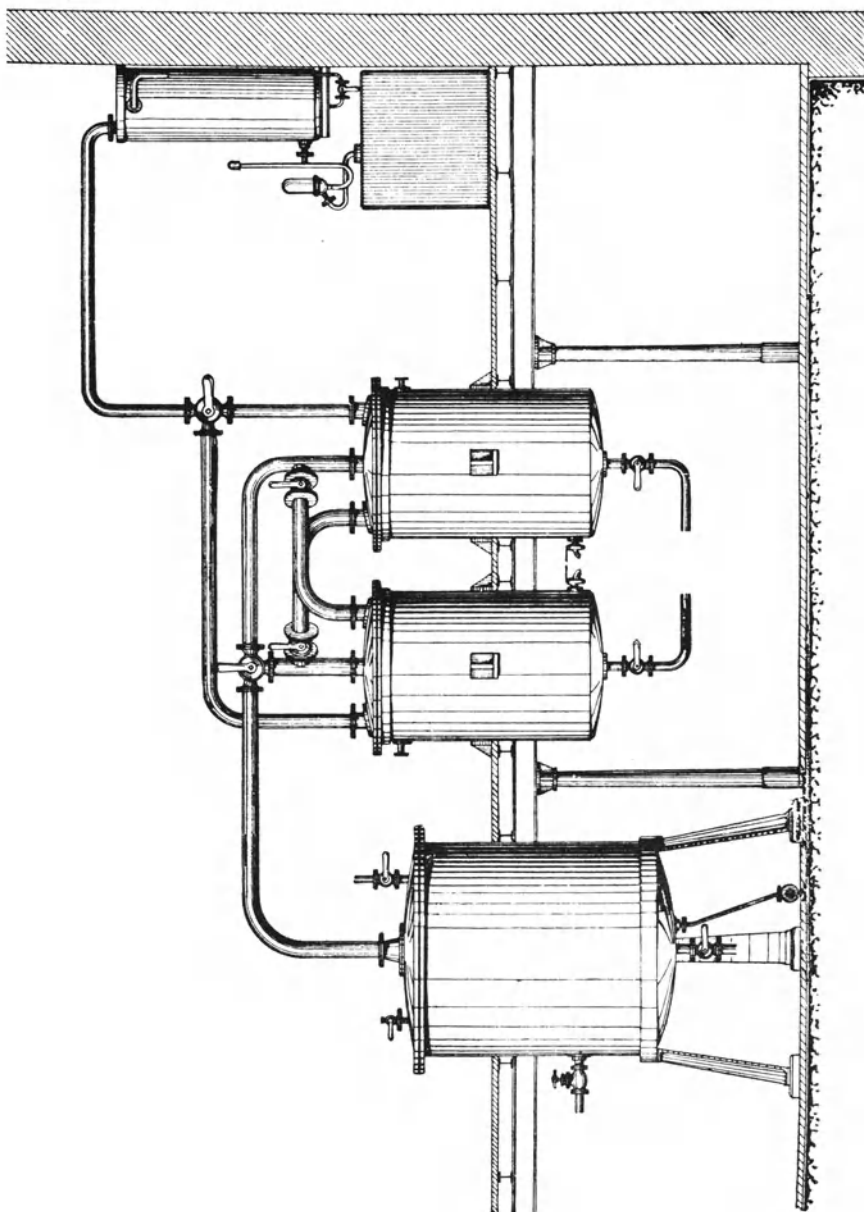


Fig. 25. Dreiblasensystem, wie Fig. 24, aber für kontinuierliche Sättigung der Holzeßigdämpfe.

ein völlig kontinuierliches Arbeiten, d. h. das Destillieren des Holzessigs unter ständigem Zufluß desselben.

Der kontinuierlich arbeitende Dreiblasenapparat besteht wiederum aus 3 miteinander verbundenen Blasen, in deren erste der vorgewärmte Holzessig kontinuierlich einfließt und welcher mit der Kalkvorlage durch das obenbeschriebene Umschaltsystem verbunden ist. Entleerung und Füllung der Kalkvorlagen geschieht also ohne Unterbrechung der Destillation.

Das kontinuierliche System weicht nun aber in bezug auf die Konzentration der damit erhaltenen Holzgeistlösung von dem periodisch arbeitenden ab. Das letztere liefert einen Holzgeist von im Durchschnitt 10 % Alkoholgehalt, weil bei dem Abtreiben der gegebenen Füllung eine Anreicherung des ersten Destillates an Holzgeist eintritt. Wird aber der Holzessig kontinuierlich verdampft, so kann eine Anreicherung nicht stattfinden, und das Holzgeistdestillat kann nur so weit konzentriert werden, als dies durch die aus dem Destillationsprozeß austretende Menge an Teer und Calciumacetatlösung möglich ist.

Nach obigem Schema liefern 100 kg Holzessig mit 18,4 kg Kalkmilch (in Summa 118,4 kg) = 71,55 kg Teer und Calciumacetatlösung. Die Differenz entspricht beim kontinuierlichen Arbeiten der vom Kühler kondensierten Holzgeistmenge = $118,4 - 71,55 = 46,85$ kg von ca. 6,4 % Holzgeistgehalt, gegenüber 10 % des periodischen Systems.

Die Erfahrung hat nun gelehrt (siehe auch Hausbrand, Rektifizier- und Destillierapparate), daß der Dampfverbrauch zur Rektifikation von 10—50 %igen Alkohollösungen fast der gleiche ist, während Lösungen unter 10 % erheblich mehr Dampf erfordern, um Destillate von gleicher Qualität zu liefern.

Aus diesem Grunde baut man bei den kontinuierlich arbeitenden Dreiblasensystemen zur Zerlegung des Holzessigs zwischen der letzten Kalkblase und dem Kühler Dephlegmatoren ein welche aus dem Gemisch von Holzgeistdampf und Wasserdampf so viel des letzteren kondensieren, um auf ein Destillat über 10 % Alkoholgehalt anzukommen.

Höhere Konzentrationen des Destillates bringen keine oder nur sehr geringe Dampfersparnisse, dagegen kann man an der Größe der Blasen der ersten Rektifizierapparate sparen, wenn man nicht zum neuen System der kontinuierlichen Holzgeistaufarbeitung greift.

Auch für das periodische System hat man solche Dephlegmatoren zum Einbau zwischen der letzten Kalkblase und dem Kühler empfohlen. Diese geben aber nur einen, die Komplikation rechtfertigenden Vorteil, wenn das Holzgeistdestillat — wie z. B. bei Nadelholzessig — unter eine Durchschnittskonzentration von 10 % kommt.

Für die normale, periodisch ausgeübte Zerlegung des Holzessigs im Dreiblasensystem berechnet sich — auf 100 kg Holzessig, gewonnen aus lufttrockenem Buchenholz, bezogen — der folgende Wärmeaufwand:

178 Aufarbeitung des rohen Holzessigs auf Rohholzgeistlösung usw.

- a) 100 kg Holzessig von 20° C. auf 100° C. anwärmen
(spez. Wärme = 1,000 angenommen): 100 ·
(100 - 20) = 8000 Kal.
- b) 93 „ Holzessig abdestillieren = 93 · 487 = 45291 „
- c) 55 „ Wasser aus 70 kg Acetatlösung abdampfen
= 55 · 536 = 29480 „
-

100 kg Holzessig erfordern also theoretisch bei der
Aufarbeitung nach dem Verfahren der Tabelle auf S. 172 = 82771 Kal.
(gegen 109767 Kal. des Verfahrens der Tabelle auf S. 172).

Obgleich diese Zahlen nur theoretischen Charakter tragen, so wird dadurch ihr Wert als Vergleichszahlen nicht beeinflusst, und beweisen dieselben, daß das Verfahren nach Tabelle auf S. 169 dem nach Tabelle auf S. 172 in bezug auf Wärmearaufwand bedeutend (d. h. um ca. 25%) überlegen ist.

C. Aufarbeitung des Rohholzessigs nach dem Unterdruckverfahren von F. H. Meyer. (D. R. P. 193382.)

Das A-Verfahren nach Tabelle auf S. 169 gestattet noch gewisse Modifikationen, welche den Dampfverbrauch bedeutend erniedrigen, und welche dem D. R. P. 193382 (Inhaber F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, eingeführt vom Verfasser dieses Buches) zugrunde gelegt sind.

Dieses Verfahren beruht, wie die Patentschrift zeigt, auf der wiederholten Anwendung der latenten Wärme, welche in den Wasserdämpfen enthalten ist, die beim Eindampfen der Calciumacetatlösungen entstehen, und ebenso in dem Dampfgemisch, welches sich bei der Destillation des rohen Holzessigs oder auch des Holzes bildet.

Da nun die Temperatur der Wasserdämpfe, welche sich beim Eindampfen der Calciumacetatlösungen bilden, annähernd der Temperatur des siedenden Holzessigs gleich sind, so ist eine Temperaturdifferenz zwischen dem Heizmittel und der zu destillierenden Flüssigkeit beim Verdampfen oder Destillieren unter atmosphärischem Druck nicht vorhanden, also eine Ausnützung der latenten Wärme der Wasserdämpfe oder der Holzessigdämpfe zum erneuten Verdampfen oder Destillieren unmöglich.

Diese Möglichkeit der wiederholten Ausnützung der latenten Wärme wird aber gegeben, wenn man entweder die Verdampfung der Calciumacetatlösungen unter Überdruck ausführt und mit den entweichenden, gespannten Dämpfen den Holzessig destilliert, oder wenn man die Calciumacetatlösung bei atmosphärischem oder geringem Unterdruck verdampft und mit den entweichenden Dämpfen den Holzessig destilliert, wobei während der Destillation desselben eine gewisse Luftleere unterhalten wird. Das Verfahren kann natürlich auch ein umgekehrtes sein.

Der erste Fall, d. h. Verdampfung der Acetatlösung unter Druck, bedingt die Anwendung von hochgespanntem Dampf, während im zweiten Fall, d. h. der Anwendung einer stufenweise gesteigerten Luftleere im Calciumacetatverdampfer oder Holzessigdestillator, die Anwendung von kostenlosem Abdampf einer Dampfmaschine, Wasserpumpe, von Rauchgasen oder endlich von dem aus Verkohlungsapparaten entweichenden Holzessigdampf-Gasgemisch, überhaupt von allen kostenlosen Wärmequellen ermöglicht wird.

Da nun in jeder Holzdestillationsanlage Abdampf oder Abgase immer vorhanden sind, so bietet der zweite Fall, d. h. Verdampfung der Acetatlösungen und des Holzessigs unter gewisser Luftleere nach D. P. 193382 das größere Interesse für die Praxis.

In Tabelle auf S. 169 wurde gezeigt, daß aus 100 kg Rohholzessig aus Buchen 106,5 kg Calciumacetatlösung von 13,80 % entstehen. Dampft man Calciumacetatlösungen ein, so beginnen dieselben, wenn die Konzentration bis auf ca. 33—35 % Trockenrückstand angelangt ist, kristallisiertes Calciumacetat auszuschcheiden. In verschlossenen Verdampfern kann man daher Calciumacetatlösungen nicht weiter als bis auf eine Höchstkonzentration von 35 % bringen.

100 kg Rohholzessig aus Buchen geben also 106,5 kg Calciumacetatlösung von 13,8 %, welche bis auf 49 kg von 35 % einzudampfen ist, wobei $106,5 - 49 = 57,5$ kg Wasser zu verdampfen sind.

Weiter zeigt die Tabelle, daß aus 100 kg Rohholzessig 93 kg Hellessig abzudestillieren sind. Die 57,5 kg Wasserdampf aus der Calciumacetatlösung entsprechen $57,5 \cdot 530 = 30475$ Kal. Die 93 kg Hellessig erfordern dagegen, wie oben gezeigt, $93 \cdot 487 = 45291$ Kalorien.

Man kann also unter diesen Bedingungen den Holzessig nicht mit den Wasserdämpfen destillieren, welche beim Verdampfen der Calciumacetatlösungen entstehen, selbst wenn man durch Anwendung einer abgestuften Luftleere die nötige Temperaturdifferenz zwischen Heizmittel und zu destillierender Flüssigkeit schafft.

Teilt man aber die zu verdampfenden und zu destillierenden Flüssigkeitsmengen in drei Teile in der Weise, daß man mit den 57,5 kg Wasserdämpfen der Calciumacetatlösungen 50 kg Hellessig destilliert und unter nochmaliger Benutzung der latenten Wärme dieser 50 kg Hellessig, ($= 50 \cdot 487 = 24350$ Kal. bei atm. Druck), den Rest des Hellessigs $93 - 50 = 43$ kg, abdestilliert, so ist es möglich, mit der latenten Wärme der beim Eindampfen der Calciumacetatlösung entstehenden Wasserdämpfe die Destillation des Holzessigs kostenlos vorzunehmen, wenn Abdampf oder Abgase vorhanden, oder doch nur einen Bruchteil der beim gewöhnlichen Destillationsverfahren erforderlichen Dampfmenge zu gebrauchen, wenn kein Abdampf oder keine anderen, kostenlosen Wärmequellen ausgenutzt werden können.

Die Durchführung dieses Verfahrens nach D. R. P. 193382, welches sich spez. für große Anlagen eignet und für solche auch im praktischen Betriebe ist, gehören 1, 2 oder 3 miteinander verbundene Verdampfapparate, welche an einer gemeinschaftlichen Luftpumpe hängen und in welchen eine abgestufte Luftleere unterhalten wird. Fig. 26 gibt die Anordnung eines solchen Apparates wieder.

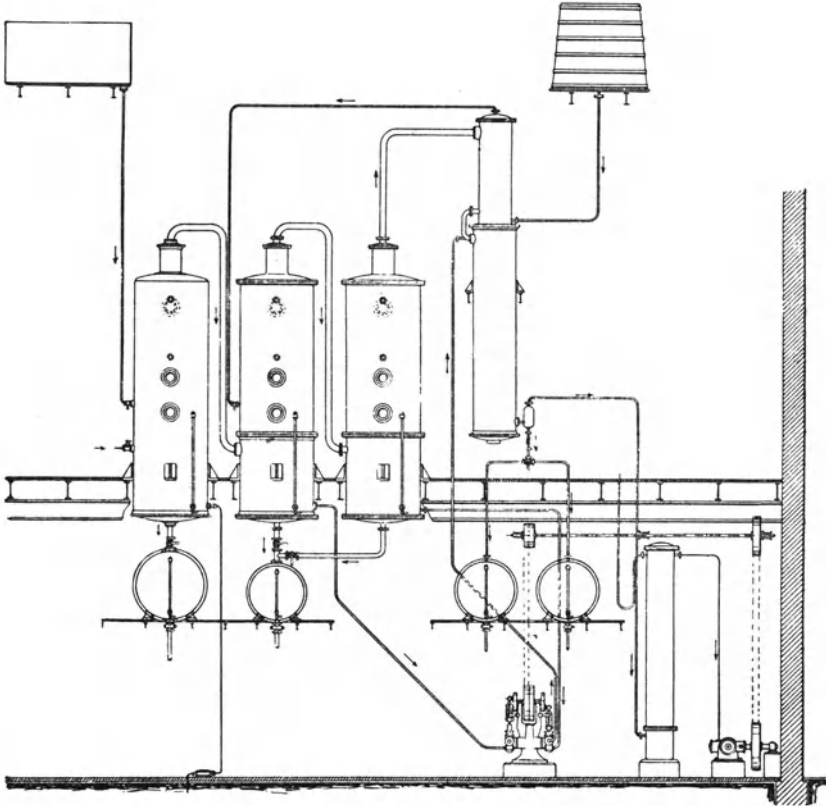


Fig. 26. Apparatur zur kontinuierlichen Destillation des Holzessigs mittels Abdampfes oder anderer kostenlosen Wärmequellen unter gleichzeitiger Eindampfung der Calciumacetatlösung.

Bei einem Dreikörperapparat enthält z. B. der erste Körper die Calciumacetatlösung, welche bei einem Druck von 550 mm *Hg* Säule = 90° Siedetemperatur durch Abdampf oder Abgase (Temperatur = ca. 103° C.) verdampft wird. Der Wasserdampf von 90° tritt in den Heizkörper des zweiten Verdampfers, in welchem ein Druck von ca. 200 mm *Hg* Säule, also eine Siedetemperatur von 70–80° C. unterhalten wird. Der Heizdampf von 90° C. kann also den mit 70° C. verdampfenden Holzessig

destillieren. Die aus dem zweiten Körper (d. h. dem ersten Holzessigverdampfer) austretenden Holzessigdämpfe von 70—80° C. treten in die Heizvorrichtung des dritten Körpers (d. h. des zweiten Holzessigverdampfers), geben hier ihre latente Wärme an den bei 160 mm Druck (= 60° C. Siedetemperatur) destillierenden Holzessig ab, diesen verdampfend und sich selbst zu Flüssigkeit von der Dampftemperatur kondensierend.

Der letzte Körper (zweite Holzessigverdampfer) ist mit einem Kühler verbunden, in welchem das Destillat verflüssigt und abgekühlt wird. Der Kühler ist mit Wechselvorlagen in Verbindung und diese mit der Luftpumpe.

Der Apparat scheidet also die Hälfte des Destillates aus der Heizkammer des dritten Körpers ab, die andere Hälfte aus dem Kühler dieses Apparates.

Da sowohl die Calciumacetatlösung, als auch der Rohholzessig dem Apparate kontinuierlich zufließen, so wird die gesamte Operation der Konzentration der Acetatlösungen und der Destillation des Holzessigs in einem einzigen, kontinuierlich arbeitenden Apparat ausgeführt, der außerdem ein kostenloses Vorwärmen der zu verdampfenden oder zu destillierenden Flüssigkeiten gestattet.

Der theoretische Dampfverbrauch nach dieser Arbeitsweise berechnet sich im Vergleich der bisher behandelten Methoden wie folgt:

a) 100 kg Holzessig, welche von den Dämpfen des 3. Körpers auf 50° C. vorgewärmt sind, von 50 auf 70° C. erhitzen = 100 · (70 — 50)	= 2000 Kal.
b) 114 „ Calciumacetatlösung auf 100° C. bringen und den Holzgeist abdestillieren, wie auf S. 172	= 7700 „
c) 91 „ Wasserdampf aus 106,5 kg Calciumacetatlösung verdampfen = 91 · 536	= 48776 „
d) Aufwand an Wärmeeinheiten für den Antrieb der Luftpumpe	= 2500 „

Summa des theoretischen Wärmeverbrauches zur Aufarbeitung von 100 kg Rohholzessig aus Buchen nach dem Verfahren D. R. P. 193382 = 60976 Kal.

Ein großer Teil dieses Wärmeaufwandes, speziell die unter a berechneten 2000 Kal. und ca. 30000 Kal. des unter c aufgestellten Wärmeverbrauches, kann durch kostenlosen Abdampf einer Dampfmaschine oder durch eine andere kostenlose Wärmequelle (Abgase usw.) ersetzt werden. In diesem Falle erfordert das Verfahren D. R. P. 193382 nicht mehr als ca. 30000 Kal. zur Aufarbeitung von 100 kg Rohholzessig, während das bisherige Einblasensystem (A-Verfahren) — unter gleichen Bedingungen berechnet — 109767 Kal., das Dreiblasenverfahren (B-Verfahren) 82770 Kal. erfordern.

Diese Zahlen weisen auf eine große Brennmaterialersparnis beim Aufarbeiten des Holzessigs nach dem Verfahren D. R. P. 193382 hin, welches außerdem Ersparnisse an Anlagekosten und Bedienungskosten mit sich bringt.

Verschiedentlich wurde schon weiter oben betont, daß an Stelle des Abdampfes der Dampfmaschinen und Pumpen auch andere kostenlose Wärmequellen einer Holzverkohlungsanlage zur Destillation des Holzessigs bzw. zum Eindampfen der Calciumacetatlösung Verwendung finden können.

Auf S. 172 wurde gezeigt, daß bei dem Verfahren zur Herstellung von grauem, essigsauerm Kalk auf dem Wege der einfachen Destillation des Holzessigs und Sättigung des flüssigen Destillates — welches Verfahren für Ausnutzung von kostenlosen Wärmequellen dieser Art allein in Frage kommen kann — für die Destillation von 100 kg Rohholzessig 53291 Kal., und für die totale Verdampfung des Wassers aus der erhaltenen Calciumacetatlösung 48776 Kal. benötigt werden. Diese letztere Zahl kann aber hier nicht in Betracht kommen, denn sie bezieht sich auf die Wassermenge, welche bis zur Erreichung der völligen Trockenheit des essigsaueren Kalkes verdampft werden muß. Das Fertigtrocknen geschieht aber in der Praxis immer in besonderen Trockenanlagen, welchen das Calciumacetat (siehe weiter unten) mit einem Wassergehalt von 50 % zugeführt wird.

Dadurch reduziert sich die der Calciumacetatlösung — erhalten aus 100 kg Rohholzessig — zuzuführende theoretische Wärmemenge auf $71.536 = 38056$ Kal., welchen 53291 Kal. Wärmearbeit für die Holzessigdestillation gegenüberstehen.

Werden nun 100 kg Rohholzessig = 200 kg Hartholz = $\frac{1}{2}$ rm Hartholz gerechnet, so beträgt die für 1 rm Hartholz

zur Destillation des Holzessigs benötigte Wärmemenge = 106382 Kal.,

zur Eindampfung der Kalkacetatlösung bis auf Brei-

konsistenz benötigte Wärmemenge dagegen . . . = 76112 „

Daraus ergibt sich, daß man in erster Linie eine kostenlose Destillation des Holzessigs anstreben sollte, zumal die Kalkacetatlösungen durch Inkrustieren der Heizflächen mehr Schwierigkeiten bei der Verdampfung usw. bieten.

Oben wurde gezeigt, in welcher Weise der Abdampf zur kostenlosen Destillation des Rohholzessigs und zur Verdampfung der Acetatlösung mit bestem Erfolg in der Praxis angewandt wird.

Wir gehen nun zur Ausnutzung der anderen innerhalb von Holzverkohlungsanlagen vorhandenen Wärmequellen über.

In jeder Holzdestillationsanlage sind — außer Abdampf — an meist unausgenutzten Wärmequellen vorhanden:

1. die Rauchgase, welche von den Dampfkesselfeuerungen und den Retortenfeuerungen kommen;
2. die Holzdestillationsprodukte selbst, welche aus den Retorten entweichen und denen ihre latente Wärme und Überhitzungswärme in den Kühlern entzogen wird.

Der Brennmaterialverbrauch für die Verkohlung von 1 rm (400 kg) Holz und Aufarbeitung der Destillate bis auf essigsäuren Kalk und Holzgeist schwankt je nach der Art des Destillationsverfahrens zwischen 60 bis 100 kg Steinkohle à 7000 Kal. — oder eine äquivalente Menge eines beliebig anderen Brennstoffes. Nehmen wir den Höchstverbrauch von 100 kg an, rechnen wir mit einer der Praxis Rechnung tragenden zweifachen Luftmenge zur Verbrennung des Brennmaterials und deshalb ca. 20 kg Verbrennungsgase pro 1 kg Kohle, so resultieren pro 1 rm Holz (400 kg) = $100 \cdot 20 = 2000$ kg Verbrennungsgase. Es wird nun weiter angenommen, daß diese mit 300° C. für die Zwecke der Destillation und der Verdampfung zur Verfügung stehen.

Um nicht gezwungen zu sein, künstlichen Schornsteinzug anwenden zu müssen, dürfen diese Gase vor Eintritt in den Schornstein keinesfalls unter 230° C. abgekühlt werden. Die in diesen Gasen zur Verfügung stehende Wärmemenge (spez. Wärme mit 0,25 angenommen) beträgt daher pro Raummeter nicht mehr als $2000(300 - 230)0,25 = 25\,000$ Kal., während theoretisch allein schon 106382 für den Holzessig und 76112 für die Calciumacetatlösung erforderlich sind.

Die in den Rauchgasen aufgespeicherte, nutzbare Wärmemenge ist also viel zu gering, um an deren praktische Ausnutzung denken zu können, denn sie beträgt noch nicht 15 % der gebrauchten.

Man sieht, daß es keinen Zweck hat, auf diese Wärmemenge hin die Aufarbeitung auch nur im geringsten zu komplizieren, denn bei Ausnutzung von Gasen ist durch die bedeutend größer benötigten Heizflächen eine Komplikation unvermeidlich.

Sehen wir nun zu, welche nutzbare Wärmemengen die Entgasungsprodukte des Holzes mit sich führen.

Diese wurden bereits auf S. 88 zusammengestellt und zu 147440 Kal. berechnet.

Diese 147440 Kal. setzen sich nun zusammen.

- aus 132000 Kal. latente Wärme, enthalten in den 200 kg Holzessig + Teer, welche als Wasser berechnet sind
- und 15440 Kal. Überhitzungswärme, enthalten in den 200 kg Destillaten (als Wasser gerechnet) und den 100 kg Holzgasen.

Da nun sowohl der Holzessig als auch die Calciumacetatlösung infolge ihres Gehaltes an gelösten Teer bzw. Calciumacetat über 100° C. sieden, so muß das Heizmittel naturgemäß auch mit einer über 100° C. liegenden Temperatur aus dem Heizsystem austreten, also im dampfförmigen Zustand. Es kann also die latente Wärme der Holzessigdämpfe nicht ausgenutzt werden, wenn die Destillation des Holzessigs resp. die Eindampfung der Acetatlösung bei atm. Druck in offenen Pfannen bewirkt werden soll, die ein Heizsystem besitzen, durch welches die Holzentgasungs-

produkte behufs Abgabe ihrer Wärme gleich nach dem Verlassen der Retorte (oder irgend eines anderen Verkohlungsapparates) geführt werden.

Ein Verfahren dieser Art kann von den in den Holzentgasungsprodukten vorhandenen 147440 Kal. nur die Überhitzungswärme in Höhe von 15440 Kal. ausnutzen und damit höchstens ca. 8,5% der theoretisch erforderlichen Wärmemengen zur Destillation des Holzessigs bzw. Eindampfung der Calciumacetatlösung decken.

Diese Wärmemenge von 15440 Kal. würde höchstens zur Vorwärmung der Calciumacetatlösung ausreichen — doch dafür stehen leichter zugängige Wärmequellen zur Verfügung.

Anders aber liegen die Verhältnisse, wenn man nach dem D. R. P. 193382 die Destillation resp. die Eindampfung unter Luftleere vornimmt.

Dadurch gelingt es, die Siedetemperatur der beiden Flüssigkeiten unter 100° C. zu verlegen und zu erreichen, daß schon das Heizmittel mit Temperaturen unterhalb 100° C. austritt.

Die Anwendung eines Vakuumapparates, durch dessen Heizsystem die Holzentgasungsprodukte streichen und welches das Heizmittel als Flüssigkeit austreten läßt, erlaubt also nicht nur die Ausnutzung der Überhitzungswärme, sondern auch die latente Wärme von ca. 132000 Kal.

Da nun zur Destillation des aus 1 rm Holz erhaltenen Holzessigs (siehe oben) theoretisch 106382 Kal. benutzt werden, so genügt die in den Holzdestillationsprodukten aufgespeicherte Wärme vollkommen, um allen Rohholzessig damit zu verdampfen.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man die aus dem Holzdestillationsapparate entweichenden Holzentgasungsprodukte behufs Erreichung eines gleichmäßigen Stromes am zweckmäßigsten vereinigt und durch ein Heizsystem führt, welches innerhalb eines kupfernen Vakuumapparates eingebaut ist.

Die nach der Wärmeabgabe aus der Heizkammer dieses Apparates austretenden, heißen Kondensate und Gase werden in einen zweiten Kühler geleitet, dessen Kühlrohrsystem vom Wasser umflossen wird, und welches durchaus die Funktionen des sonst gebräuchlichen Kühlers ausübt, also Rohholzessig und Teer als kalte Flüssigkeit ausscheidet und die unkondensierbaren Gase abkühlt.

Der Kochraum des Vakuumdestillierapparates steht mit einem Kühler, dieser mit 2 Wechsellvorlagen und diese endlich mit der Luftpumpe in Verbindung.

Vakuumapparate bedürfen aber vor allen Dingen einer sehr regelmäßigen Zufuhr des Heizmittels, wenn ein Übersäumen vermieden werden soll.

Dieser Bedingung genügen aber die Holzentgasungsprodukte durchaus nicht, denn die Entwicklung derselben ist keine regelmäßige, wie wir

sahen, und läßt sich diese Unregelmäßigkeit durch Vereinigung mehrerer oder vieler Verkohlungsapparate und Anwendung zentraler Leitungen für die Entgasungsprodukte wohl abschwächen — aber nicht ganz vermeiden.

Bedenkt man ferner, daß der gesamte Wärmeeffekt kein günstigerer ist als bei Verwendung von kostenlosen Abdampf, welcher in genügender Menge fast immer vorhanden ist, daß die Apparatur wesentlich komplizierter wird, und daß das nachfolgend beschriebene D-Verfahren genau denselben Effekt — aber mit absoluter Sicherheit und einer sehr einfachen, ohne Vakuum arbeitenden Apparatur — erzielt, so versteht man, warum das Verfahren D. R. P. 193382, unter Verwendung von Holzentgasungsprodukten als Heizmittel, nicht empfohlen werden kann.

D. Aufarbeitung des Holzessigs nach dem Teerscheideverfahren F. H. Meyer (D. R. P. 189303), eingeführt vom Verfasser.

Während die bisher behandelten Verfahren zur quantitativen Entteerung des rohen Holzessigs samt und sonders auf die Destillation desselben vor der Neutralisation mit Kalkmilch beruhen, ist das Verfahren D. R. P. 189303 auf eine Ausscheidung der Teerdämpfe in tropfbar flüssiger Form, direkt aus dem Dampfgasgemisch, welches bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht, schon vor der Kondensation des Holzessigs basiert (siehe Fig. 11, S. 129).

Bei der Verkohlung des Holzes entsteht ein Dampfgasgemisch, welches mit ca. 250—350° C. aus dem Verkohlungsapparat austritt und sich aus

Wasserdampf	Sdp. 100° C. = 52,0 Gew.-% ₀ ,
Essigsäuredampf	„ 120° „ = 6,7 „
Holzgeistdampf	„ 66° „ = 2,0 „
feinzerstäubter Teer oder auch Teerdampf	= 6,7 „
Gase (CO ₂ , CO)	= 32,6 „

zusammensetzt.

Wasserdampf, Essigsäuredampf, Holzgeistdampf und die Gase entweichen also in ungesättigtem, d. h. überhitztem Zustande, und können deshalb einen Teil ihrer Wärme abgeben, ohne Gefahr zu laufen, in den tropfbar flüssigen Zustand überzugehen.

Durchaus anders verhält es sich mit den Teerdämpfen.

Nehmen wir an, daß die hochsiedenden Teerprodukte in Form von Dämpfen und im Durchschnitt mit 250—300° C. die Verkohlungsapparate verlassen, so leuchtet ein, daß das Dampfgasgemisch sich in bezug auf die Teerbestandteile, deren Siedepunkt größtenteils über dieser Temperatur liegen dürfte, in gesättigtem Zustande befindet.

Kühlt man dieses Dampfgasgemisch nun allmählich auf 100° C. ab, so wird aus demselben, entsprechend dem dadurch wesentlich reduzierten Sättigungsvermögen des Dampfgasstromes für Teer, ein großer Teil desselben ausfallen und in Form von Flüssigkeitstropfen zur Ausscheidung gelangen, ohne daß aber bei dem in Frage kommenden Taupunkt von 100° C. wesentliche Mengen des Holzeßigdampfes zur Kondensation gelangen können.

Führt man nun diese allmähliche Abkühlung des Dampfgasgemisches in einzelnen Zellen aus, so wird in denselben, je nach ihrer örtlichen Lage zur ersten Zelle, eine andere, und zwar geringere Temperatur herrschen.

In jeder einzelnen Zelle geht also durch Strahlung eine gewisse Anzahl von Kalorien verloren, und in jeder Zelle wird auch beim Durchstreichen durch das Kondensat eine Anzahl Kalorien in Arbeit umgesetzt.

Dieser Verbrauch an Wärmeeinheiten in jeder Zelle bedingt aber eine entsprechende Kondensation von Dämpfen zu Flüssigkeit, die in den ersten Zellen — entsprechend der höheren Temperatur — größtenteils aus Teer, in den letzten Zellen — entsprechend einer Temperatur von 100° C. — größtenteils aus Holzeßig neben wenig Teer besteht.

In jeder Zelle erzeugt sich mit der Zeit selbsttätig eine Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung, durch welche die einströmenden Dämpfe und Gase gezwungen werden, zu passieren.

Beim Durchleiten des aus Verkohlungsapparaten kommenden Dampfgasgemisches durch einzelne, neben- oder übereinander stehende und mit Überlaufrohren miteinander verbundene Zellen kühlt sich das Gemisch allmählich ab und gibt dadurch — entsprechend dem reduzierten Sättigungsvermögen für Teerdämpfe — die Hauptmenge des Teeres ab, welcher sich in der Zelle bis zu einer gewissen Höhe als Flüssigkeit ansammelt und als Waschmittel zur weiteren Teerausscheidung dient. Während so in den ersten Zellen das Dampfgasgemisch mit dem Teer gewaschen wird, findet in den späteren und letzten Zellen eine Waschung mit dem immer teerärmer werdenden Kondensat statt.

Beim Durchstreichen durch diese Waschflüssigkeiten findet nun ein Austausch der Produkte in der Weise statt, daß die dampfförmig bleibenden Produkte die leicht siedenden Anteile — Holzeßig — aufnehmen, während die schwerer oder schwer siedenden Produkte sich dem Kondensat beimischen, welches durch die allmähliche Abkühlung und durch die beim Passieren der Waschflüssigkeiten zu leistende Arbeit entsteht.

Auch hierbei tritt durch Stoßwirkung beim Passieren der Waschflüssigkeiten noch eine Verflüssigung der mitgerissenen Teernebel ein, und als Summe aller dieser nebeneinander verlaufenden Prozesse wird erreicht, daß die gesamte Menge Teerdämpfe, welche aus Verkohlungs-

apparaten entweichende Destillate ständig begleiten, in tropfbar flüssiger Form und wenig mit Holzessig vermischt, zur Abscheidung kommen, ehe die Holzessigbestandteile verflüssigt werden. Diese führen lediglich mit Wasserdämpfen und speziell bei Gegenwart von unkondensierbaren Gasen flüchtige, leichte und schwere Öle (Phenole) mit, welche sich leicht absetzen und so vom Holzessig abgetrennt werden können.

Ausgeführt wird dieser Prozeß in der Weise, daß man ein Zellen-system, welches obengenannten Ansprüchen genügt, z. B. einen Glockenwäscher spezieller Konstruktion, zwischen Verkohlungsapparat und Kühler einschaltet. Sobald die Verkohlung beginnt und das Dampfsgemisch in diesen kupfernen Glockenwäscher eintritt, spielen sich in den einzelnen Zellen die obengenannten Prozesse ab, natürlich vorausgesetzt, daß die Zellen richtig dimensioniert sind, d. h. diejenige Luftkühlfläche und den freien Querschnitt haben, die erfahrungsgemäß zur abgestuften Abkühlung der einzelnen Zellen, zur Lieferung der erforderlichen Menge Waschmittel und zur Regulierung der Durchgangsgeschwindigkeit des Dampfsgemisches nötig ist.

Verschieden große Verkohlungsapparate, verschieden große Leistungen derselben, verschiedene Holzarten bedingen selbstredend andere Dimensionen, deren richtige Bezifferung nur allein die Praxis in befriedigender Weise lösen konnte.

Als Resultat dieses Verfahrens wird aus lufttrockenem Buchenholz ein Holzessig erhalten, welcher nach der Abscheidung der begleitenden Öle ungefähr die folgende Zusammensetzung hat:

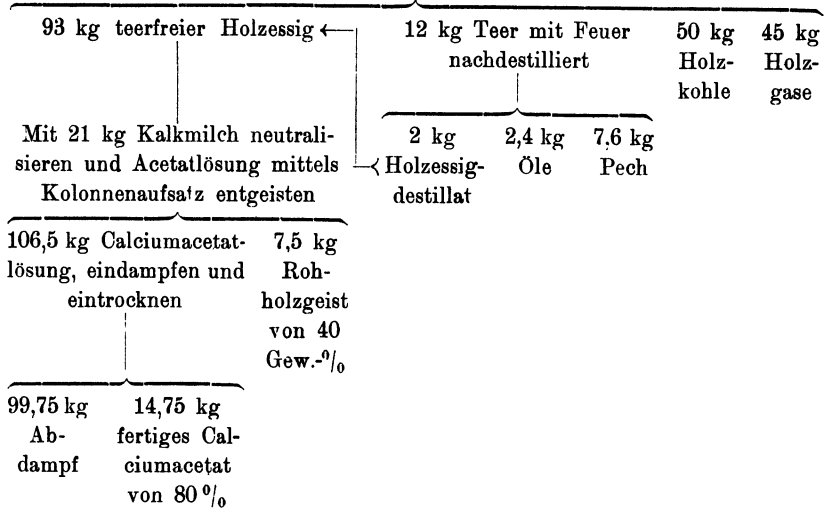
7— 9	0/0	Essigsäure und Homologen,
2,5— 3,2	„	Holzgeistbestandteile,
87,2—91,4	„	Wasser,
0,1— 0,3	„	Verdampfungsrückstand bei 100° C.

Diese Zusammensetzung zeigt, daß die Qualität des nach Verfahren D. R. P. 189303 direkt aus dem Verkohlungsprozeß erhaltenen Holzessigs nicht hinter demjenigen zurücksteht, welcher bisher durch eine zweite Destillation des Rohholzessigs als sog. Hellessig erhalten wurde. Man kann deshalb den nach D. R. P. 189303 erzeugten Holzessig — ohne eine zweite Destillation — direkt mit Kalkmilch sättigen, um essigsauren Kalk von 80 0/0 und Holzgeist herzustellen, und man spart dabei die für diese Destillation bisher erforderliche Dampfmenge.

Das nachstehende Fabrikationsschema zeigt die Aufarbeitung des Holzes nach diesem Verfahren, welches sich nach der Kondensation des Holzessigs dem „A-Destillationsverfahren unter Sättigung des Destillates“ anschließt, und auch — soweit die Eindampfung der Calciumacetatlösung in Frage kommt — mit dem „Unterdruckverfahren“, S. 178, ausgeführt werden kann.

188 Aufarbeitung des rohen Holzessigs auf Rohholzgeistlösung usw.

200 kg Buchenholz werden der trockenen Destillation unterworfen und zwischen Verkohlungsapparat und Kühler der Teerabscheideapparat D. R. P. 189303 eingeschaltet.



Der theoretische Wärmeverbrauch der Aufarbeitung des Holzessigs nach dem Entteerungsverfahren D. R. P. 189303 stellt sich wie folgt:

- a) und b) = Destillation des Holzessigs (bewirkt ohne Wärmezufuhr im Teerscheideapparat D. R. P. 189303) = — Kal.
- c) = 114 kg Calciumacetatlösung auf Siedetemperatur erhitzen und den Holzgeist in Form einer 40%igen Lösung abdestillieren (wie S. 172) = 7700 „
- d) = 91 kg Wasser aus 106,5 kg Calciumacetatlösung verdampfen (mit Zuhilfenahme des D. R. P. 193382, aber ohne Abdampf) = 33000 „

Summa der zur Durchführung der Operationen a, b, c und d pro 100 kg Rohholzessig erforderlichen Wärmeeinheiten = 40700 Kal.

Ohne Zuhilfenahme des D. R. P. 193382 würde sich der theoretische Wärmeverbrauch auf 56476 Kal. berechnen gegen

- 109767 Kal. des A-Verfahrens,
- 82770 „ „ B-Verfahrens (Dreiblasensystem),
- 60976 „ „ C-Verfahrens (D. R. P. 193382).

Das Teerscheideverfahren (F. H. Meyer, D. R. P. 189303) bedeutet also eine Brennmaterialersparnis von fast 50% gegenüber dem Dreiblasenverfahren.

Das Verfahren bietet noch den Vorteil, daß der gesamte Teer an einer einzigen Stelle zur Abscheidung gelangt und sich nicht in die übrigen Teile der Fabrikanlage verschleppt, daß die Kühler der Verkohlungs-

apparate nur selten zu reinigen sind und die Dimensionen der Baulichkeiten zum Unterbringen der Apparate und zur Aufarbeitung des Holzessigs kleiner werden.

E. Kombination des Verfahrens D mit dem Verfahren B, d. h. Zerlegung der Holzentgasungsprodukte direkt nach dem Austritt aus den Verkohlungsapparaten durch vorgelegte Kalkmilch in Calciumacetatlösung und Lösung von Holzgeist.

Bereits das am 16. Juni 1901 erteilte und inzwischen erloschene D. R. P. 60520 (F. W. Leffelman in Berleburg), dessen Patentanspruch lautete:

„Ein Apparat zur Verwertung der bei der Verkohlung des Holzes entwickelten Gase und Dämpfe, bei welchem die aus den Retorten entweichenden Gase durch die mit Versuchshahn und Absperrhahn versehene Leitung zunächst in die Teergrube und in die mit Filterboden und Kühlrohren versehene, in dem Teer schwimmende Glocke und aus dieser durch ein Teerfilter geleitet werden, worauf die Abgabe der Essigsäure an Kalkmilch geschieht, während die weitere Reinigung der Gase in einer Siebkolonne mit Rückflußkühler in der Weise erfolgt, daß die in der Siebkolonne gewonnene Flüssigkeit sich in einem Raum sammelt und von diesem mittels Hahn in einen Behälter geschafft wird, aus welchem der in der Abscheideflüssigkeit enthaltene Methylalkohol durch Erhitzung wieder in die Siebkolonne mittels einer Rohrleitung gelangt, während die aus dem Rückflußkühler entweichenden Gase durch eine weitere Kühlvorrichtung von dem Methylalkohol befreit werden“, beschäftigte sich bereits mit der Herstellung von Calciumacetatlösung und einer Holzgeistlösung direkt aus den Holzdestillationsprodukten, also direkt hinter den Retorten, welche gewissermaßen die Stelle der ersten Blase eines Dreiblasensystems einnehmen. Der Gedanke, die Holzentgasungsprodukte direkt nach dem Verlassen der Retorte und nach dem Entteeren durch Kalkmilch zu leiten, und so direkt Calciumacetatlösung und Holzgeistlösung zu erzeugen, ist gewiß verlockend, denn auf diese Weise würde nicht nur die Kondensation der Holzentgasungsprodukte wegfallen, sondern man könnte sogar die ihnen innewohnende latente Wärme und Überhitzungswärme zur Konzentration der Calciumacetatlösung und zur Entgeistung derselben verwenden.

Der gute Gedanke des D. R. P. 60520 konnte sich aber nicht realisieren, weil die völlige Entteerung der aus Verkohlungsapparaten entweichenden Gase und Dämpfe bis zur Erteilung des D. R. P. 189303 nachweislich nicht gelungen war, denn alle der Hydraulik der Gasanstalten nachgebildeten Teerscheider trennen wohl eine große Menge Teer aus den lampfförmigen Entgasungsprodukten von Holz ab, aber doch nicht genügend, um beim Einleiten der unkondensiert bleibenden Holzessigdämpfe

in Kalkmilch auf einem grauen, essigsauen Kalk von 80 % ankommen zu können.

Nachdem es Verfasser nun im Jahre 1905 tatsächlich gelungen war, mit dem Teerscheideapparat D. R. P. 189303 das aus Verkohlungsapparaten entweichende Dampfgasgemisch im Sinne des Verfahrens D so weit zu entteeren, um aus dem Holzessig direkt Graukalk herstellen zu können, nahm derselbe im Mai 1906 Versuche im großen Maßstabe vor, um beim direkten Durchleiten der durch den Teerscheider D. R. P. 189303 entteerten Holzessigdämpfe durch Kalkmilch zu Calciumacetat- und Holzgeistlösung zu gelangen.

Die Versuche waren von Erfolg gekrönt, und es wurde aus der Verkohlung des Holzes — wie zu erwarten war — Calciumacetatlösung und Holzgeistlösung erhalten.

Wenn auch diese Versuche die Möglichkeit der Durchführung dieses Verfahrens unter praktischen Verhältnissen in Aussicht stellten, so bringt dasselbe doch eine sehr große Komplikation im Betriebe der Verkohlungsapparate mit sich, so daß Bedenken nicht ungerechtfertigt sind. Zunächst erfordert ein solches Verfahren einen möglichst gleichmäßigen Dampfstrom. Diese Bedingung trifft für die Verkohlung des Holzes nicht zu und kann nur geschaffen werden, wenn man die einzelnen Verkohlungsapparate einer Fabrik in verschiedenen Betriebsstadien unterhält und die Entgasungsprodukte durch Sammelleitungen, welche mit den Kalkmilchvorlagen in Verbindung stehen, vereinigt.

Auf diese Weise kann wohl der Gasstrom gleichmäßiger gestaltet werden, dafür tritt aber der schon früher erwähnte Übelstand der Bildung von Teerkoks in den Sammelleitungen auf. Die öfters nötig werdenden Reinigungsarbeiten bedingen dann Stillstand der ganzen Fabrikanlage, ein Faktor, der auch durch sonstige große Vorteile nicht so leicht ausgeglichen werden kann.

Weiter müssen die Verkohlungsapparate gegen den bedeutenden Sperrdruck der Kalkvorlagen arbeiten, von denen doch infolge des durch die Gase sehr verdünnten Dampfstromes mindestens 2 Stück vorhanden sein müßten, welche nach Art der Extraktionsbatterien ohne Betriebsunterbrechung ein- und ausschaltbar sein müssen, wie dies Fig. 25, S. 176 andeutet.

Dieser Sperrdruck beträgt mindestens 2,5 m, und es ist klar, daß ohne ein Durchsaugen der Entgasungsprodukte durch die Kalkmilch die Verkohlungsapparate nicht arbeiten und dieselben auch nicht dicht gehalten werden können.

Zur Überwindung dieses Sperrdruckes gehören vorzüglich wirkende Hochdruckventilatoren und die Unterhaltung eines nicht unbedeutenden Unterdruckes vor den Vorlagen.

Früher haben wir bereits die Nachteile eines derartig kräftigen Absaugens kennen gelernt. Bei geringster Undichtigkeit der Verschluß-

türen der Verkohlungsapparate oder einzelner Niete oder Nietreihen der Mantelbleche tritt Luft in die Retorte, und eine Reduktion der Ausbeute und Qualität des essigsauen Kalkes und des Holzgeistes ist die schwerwiegende Folge. Außerdem bedarf ein Ventilator zur Überwindung eines solchen Sperrdruckes enormer Kraft, welche wiederum Brennmaterialverbrauch nach sich zieht.

Damit sind aber die Nachteile noch nicht erledigt.

Im Teer befinden sich gewisse Produkte (Leichtöle, Phenole), welche unzertrennlich mit den Holzessigdämpfen übergehen. Gegen diese mit Wasserdämpfen flüchtigen Anteile hilft kein Teerscheider. Dieselben werden bei dem Verfahren D. R. P. 189303 mit dem Holzessig kondensiert und vor dem Neutralisieren durch Absetzenlassen entfernt. Bei der direkten Sättigung der entteerten Holzessigdämpfe aber ist die Separation dieser Öle unmöglich. Dieselben treten mit in die Kalkmilch ein und erschweren die Erzielung eines handelsüblichen Graukalkes nicht unbedeutend.

Man denke sich alle Retorten zusammenhängend, man stelle sich eine sehr leicht eintretende Störung an dem ungemein hoch beanspruchten Ventilator vor oder auch nur eine Verstopfung der Sammelleitung oder, wie dies unter den gedachten Bedingungen sehr leicht vorkommen kann, der Kalkvorlagen, und male sich dann einmal die Rückwirkung auf den ganzen Betrieb, dessen Organe alle zusammenhängen, aus!

Das Bild wird niemanden ermutigen, einem Betriebe ohne äußerste Notwendigkeit eine solche Komplikation und Betriebsunsicherheit aufzubürden, zumal eine Verbindung der Verfahren C und D denselben Effekt ohne die Komplikation erreichen läßt.

Die direkte Zerlegung der aus Verkohlungsapparaten entweichenden Dämpfe und Gase in Teer, Lösung von essigsauem Kalk, Lösung von Holzgeist und Holzgasen wird erst dann ausführbar sein, wenn es gelingt, den Sperrdruck der Absorptionsflüssigkeiten auf ein Maß zurückzuführen, welches nur einen unbedeutenden Unterdruck vor den Retorten bzw. vor den Absorptionsverfahren bedingt.

Kombiniert man dagegen das D-Verfahren (D. R. P. 189303) mit dem C-Verfahren (D. R. P. 193383), d. h. dampft man die nach D. R. P. 189303 erhaltene Calciumacetatlösung unter mehrfacher Ausnutzung der latenten Wärme, womöglich unter Anwendung des in einer Holzdistillation stets vorhandenen Abdampfes oder der Abgase bis 30% Acetatgehalt ein (D. R. P. 193382), so erreicht man eine noch bessere Wärmeausnutzung.

Diese Erwägungen beweisen, daß eine Zerlegung der dampf- bzw. gasförmigen Holzdestillate direkt nach dem Verlassen des Verkohlungsapparates nur bedenkliche Komplikationen bringt, ohne in der Wärmeökonomie die bereits praktisch arbeitenden Verfahren zu erreichen.

Diese Erläuterungen nur, weil gerade zur Zeit das schon seit 1891 bekannte Verfahren durch Reklame als das neueste und beste bezeichnet

wird, obgleich es auch heute, wie früher, noch ganz in den Schuhen des Versuches steckt.

Inzwischen ist es Verfasser gelungen, die obengenannten Schwierigkeiten zu überwinden, und es dadurch praktisch zu ermöglichen, die Holz-entgasungsprodukte nach der Entteerung direkt in Calciumacetatlösung, Holzgeistlösung und Brenngas zu zerlegen.

Das Verfahren ist durch die deutsche Patentanmeldung m/34435 Klasse 12r charakterisiert.

Die obenerwähnten Übelstände, welche einer Zerlegung der Holz-entgasungsprodukte nach dem D. R. P. 62500 entgegen sind, bestehen:

1. in dem bedeutenden Gegendruck der vorgelegten Kalkmilch, dessen Überwindung ein wirksames Absaugen bedingt, wodurch leicht schädlich wirkende Luftleere im Verkohlungsapparate selbst eintreten kann,
2. in der Bindung der Phenole, Holzöle usw. durch die vorgelegte Kalkmilch, wodurch die Qualität des Kalkacetates leidet,
3. in dem Schäumen der vorgelegten Kalkmilch bei Luftleere höheren Grades.

Diese Übelstände lassen sich vermeiden, wenn man die Absorption der Holzessigdämpfe nicht durch Kalkmilch, sondern nach F. H. Meyer, D. R. P. 214558, durch Kalkstein (Calciumkarbonat) bewirkt, der zweckmäßig in faustgroßen Stücken in Türmen aufgespeichert wird, durch welche die Holzessigdämpfe geleitet werden. Durch die Anwendung von stückigem, kohlen-saurem Kalk als Neutralisationsmittel für die Holzessigdämpfe an Stelle von Kalkmilch in hoher Schicht gelingt es nicht nur, den Widerstand, welchen das Neutralisationsmittel auf die Verkohlungsapparate ausübt, fast vollständig zu beseitigen, sondern es wird auch vermieden, daß die Phenole und die Holzöle an Kalk gebunden werden und sich so dem essigsäuren Kalk beimischen, denn Phenole sind nicht imstande kohlen-sauren Kalk zu zersetzen, und ebenso fehlt ihnen die Eigenschaft die Holzöle emulsionsartig zu binden.

Die aus irgend einem Verkohlungsapparat entweichenden Dämpfe von Holzessig, Holzgeist, Phenolen, Leichtölen und Teer, sowie die unkondensierbaren Gase streichen durch einen Apparat (z. B. nach dem D. R. P. 189303), in welchem dem Dampf-gasstrom die Teerbestandteile entzogen werden. Von hier aus tritt der Gasstrom in aus Kupfer oder irgend einem anderen Material gefertigte Türme von genügender Höhe ein, welche in ihrem unteren Teil ein Sieb tragen, auf welchem faustgroße Stücke von kohlen-saurem Kalk in genügend hoher Schicht ausgebreitet sind. Bei dem Zusammentreffen der essigsäurehaltigen Gase mit dem Kalkstein wird nur die Essigsäure an den Kalk gebunden, während alle übrigen Bestandteile, auch die mit Wasserdämpfen flüchtigen Phenole und Holzöle, aus dem oberen Teil der Neutralisationstürme nach einem mit diesem verbundenen Kühler entweichen. Die Lösung des essigsäuren Kalkes fließt

aus dem unteren Teil des Turmes aus und gelangt von hier in Holzbottiche, welche als Florentiner Flasche wirken, um noch letzte Reste von mechanisch mitgeführten Ölen durch das verschiedene spezifische Gewicht von Calciumacetatlösung und Ölen abzuscheiden. Die zur guten Bindung der Essigsäure erforderliche Benetzung der Kalksteinstücke kann entweder durch einen mit dem Kalksteinturm verbundenen Rückflußkühler oder endlich durch eine innere Berieselung mittels Wasser, Holzessig, Calciumacetatlösung usw. ausgeführt werden, oder es können auch kältere Gase in das Innere dieses Sättigungsapparates eingeführt werden.

Die aus dem Turm entweichenden Gase und Dämpfe, welche der Hauptsache nach aus Wasserdämpfen, Holzgeistdämpfen, den Phenoldämpfen, Holzöldämpfen nebst unkondensierbaren Gasen bestehen, gehen durch den schon erwähnten Kühler, in welchem das Gemisch von Wasser, Holzölen, Holzgeist und Phenolen niedergeschlagen wird. Die unkondensierbaren Gase entweichen durch einen Gasscheider und können zur Beheizung der Verkohlungsapparate Verwendung finden. Das Kondensat wird dann durch eine Rektifikation unter Zusatz von Kalkmilch in Holzgeist zerlegt, welcher als Destillat erhalten wird, während die Phenole, Holzöle und die sonstigen Begleitprodukte, gebunden an Kalk, als wertloser Blasenrückstand verbleiben.

Durch die Anwendung des kohlensauren Kalkes in Stückform als Absorptionsmittel für die entteerten, dampf- und gasförmigen Destillationsprodukte des Holzes ist es erreicht worden in einem einzigen Arbeitsgang die Holzdestillationsprodukte direkt in konzentrierte Lösungen von Calciumacetat und Holzgeist zu zerlegen.

II. Isolierung des Holzgeistes und Aufarbeitung desselben auf Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist.

Während das B-Verfahren (Dreiblasensystem) und event. das E-Verfahren, wenn man dasselbe als betriebsfähig ansehen will, die Holzessigdämpfe mit Kalkmilch sättigen und dadurch gleichzeitig eine mehr oder weniger konzentrierte wässrige Holzgeistlösung liefern, resultiert aus den Holzessigaufbereitungsverfahren A, C und D, welche den kondensierten, entteerten Holzessig mit Ätzkalk (oder Soda) neutralisieren, eine Acetatlösung, welche noch den gesamten Holzgeist und alle Niederschläge enthält, die sich beim Neutralisieren bilden und über deren Natur schon auf S. 168. 171 berichtet wurde.

Während also das B-Verfahren (Dreiblasensystem) eine Calciumacetatlösung von 20—25 % Calciumacetatgehalt und eine Holzgeistlösung von 10 % (bezogen auf Buchenholzessig) liefert, resultieren aus den

Verfahren A, C und D Acetatlösungen von nur ca. 10 % Calciumacetat und 2,5–3 % Holzgeistgehalt.

Erste Aufgabe einer jeden Holzdestillation ist es, die Holzgeistbestandteile aus den schwachprozentigen Erstlingslösungen zu isolieren und zu konzentrieren.

Hierfür gibt es nur einen praktisch brauchbaren Weg, nämlich den der fraktionierten Destillation.

Die Vorgänge, welche sich bei der fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten abspielen, verlaufen durchaus verschieden, je nach den relativen Mengenverhältnissen in denen zwei Flüssigkeiten zur Destillation kommen, je nachdem sie miteinander mischbar sind oder nicht, je nach ihrem Siedepunkte, ihrer Dampfdichte (Molekulargewicht), ihrer Dampftension bei dem Siedepunkt der Mischung.

Bei der Rektifikation von Rohholzgeistlösungen liegen, wie schon das Wort „Lösung“ sagt, miteinander mischbare Flüssigkeiten vor, nämlich Methylalkohol und Aceton auf der einen (als wichtigste Bestandteile) und Wasser oder eine wässrige Salzlösung auf der anderen Seite.

Die Rektifikation von Holzgeistlösungen sollte also den Gesetzen folgen, welche für miteinander mischbare Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten gelten. So einfach liegen aber in Wirklichkeit die Verhältnisse nicht.

Die Gegenwart von Methylalkohol und Aceton bedingt es, daß auch andere Produkte, die sonst im Wasser nicht löslich sind, mit in Lösung gehalten werden, so die sog. Holzöle. Sobald nun die Hauptmenge des leichter flüchtigen Methylalkohols und Acetons abdestilliert ist, scheiden sich diese Produkte, die Holzöle, größtenteils aus, und man hat es dann mit der Rektifikation von nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten zu tun.

Bei der Rektifikation von Rohholzgeistlösungen treten aus diesem Grunde ziemlich komplizierte Destillationsvorgänge auf.

Nach den Untersuchungen von Alex. Naumann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 1421, 1819, 2014, 2099; Jahresbericht für Chemie 1877, 59) treten bei der Destillation von nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten (z. B. Wasser und den Holzgeistölen) folgende Regelmäßigkeiten auf:

1. eine konstante, vom Mengenverhältnis unabhängige Siedetemperatur, welche unterhalb derjenigen des niedrigst siedenden Anteiles liegt;
2. ein konstantes, vom Molekulargewicht und der Dampfspannung abhängiges Mengenverhältnis der Anteile im Destillate.

Kennt man also die Siedetemperatur zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten, kennt man ferner die Dampfspannung derselben bei dieser Siedetemperatur und die Dampfdichten, so kann man die molekularen,

im Destillat enthaltenen Mengen nach der von Naumann gegebenen Formel berechnen.

Diese Gesetze haben leider keine Gültigkeit für miteinander mischbare Flüssigkeiten. Der Siedebeginn einer solchen Mischung liegt meist oberhalb der Siedetemperatur des niedrigst siedenden Bestandteiles, und zwar um so höher, je größer die relative Menge des weniger flüchtigen Bestandteiles ist.

Daraus schließt L. Dossios (Vierteljahrsschr. der Züricher naturforschenden Ges. 13), daß in einem Flüssigkeitsgemisch die Gesamtanziehung auf die einzelnen Moleküle des flüchtigen Körpers größer ist als in dem flüchtigen Körper für sich. Wenn z. B. $A + B$ zwei in jedem Verhältnis miteinander mischbare Flüssigkeiten darstellen, wenn a die auf ein Molekül von A seitens A und B und b die auf ein Molekül von B ausgeübte Anziehungskraft aller Moleküle von A und B darstellt, so kann der Fall eintreten, daß $a < b$ ist.

Unter diesen Bedingungen werden beim Destillieren mehr A -Moleküle in Dampfform entweichen. Die B -Moleküle reichern sich also im Destillationsapparat an, und da nun zwischen ungleichartigen Molekülen die Anziehungskraft größer als zwischen gleichartigen ist, so wird a allmählich wachsen, b sich reduzieren. Dadurch kann entweder das ursprünglich vorhandene relative Verhältnis von $a : b$ erhalten werden, d. h. a bleibt immer größer als b , oder es kann der Fall eintreten, daß $a = b$ wird.

Der Fall $a = b$, welcher öfter zu beobachten ist, macht jede fraktionierte Destillation unmöglich, da dann die Zusammensetzung des Destillates dem des Destillationsrückstandes gleich sein muß.

Diese Verhältnisse bedingen es, daß Flüssigkeitsgemenge nicht immer in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte destillieren, sondern daß durch den Einfluß der Dampfdichte, der Dampftension und des molekularen Mischungsverhältnisses Abweichungen von der Regel leicht auftreten können.

Bei der Verarbeitung von Holzgeistlösungen kommt es der Hauptsache nach darauf an, einerseits ein Gemisch von Aldehyd, Methylacetat, Aceton und Methylalkohol, andererseits Holzöle (höhere Ketone, Kohlenwasserstoffe) vom Wasser zu trennen.

Aceton, der wichtigste Begleiter des Methylalkohols, hat einen Siedepunkt von 56° C., Methylalkohol von 66° C. und Wasser einen solchen von 100° C. bei 760 mm Druck.

Erhitzt man dieses Gemisch, so enthält der aus dem Flüssigkeitsgemenge aufsteigende Dampf mehr an Aceton und Methylalkohol und weniger an Wasser und an den hochsiedenden Holzölen als die ursprüngliche Flüssigkeit. Allmählich reduziert sich wiederum der Gehalt des Dampfes an leicht siedenden Bestandteilen (Aceton und Methylalkohol), es gehen dann die begleitenden Öle und schließlich nur noch Wasserdampf über.

Unterbricht man in diesem Momente die Destillation, so enthält das Destillat die Gesamtmenge an Aceton und Methylalkohol und entspricht außerdem seiner Menge nach nur einem aliquoten Teile der der Destillation ursprünglich unterworfenen Mischung.

Um also eine Holzgeistlösung von Holzgeist zu befreien, muß ein Teil derselben abdestilliert werden. Die relative Menge des Destillates ist abhängig von dem ursprünglichen Alkoholgehalt der Mischung. Für

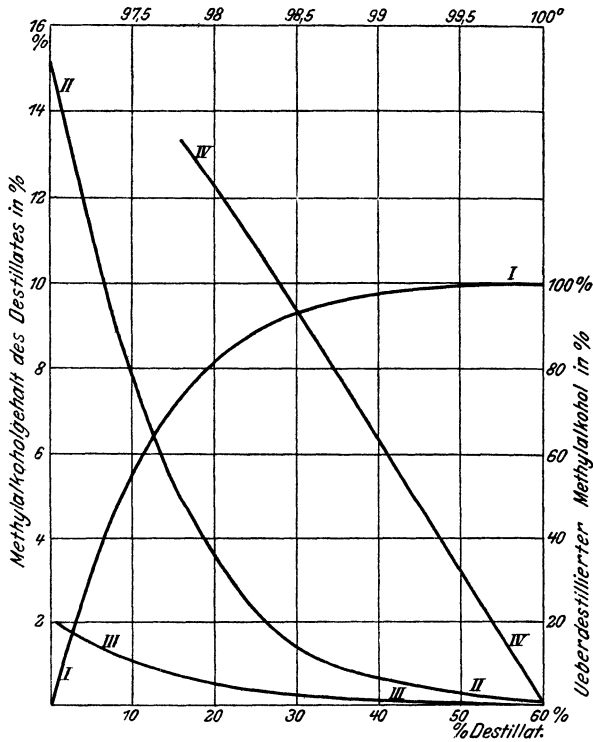


Fig. 27. Diagramm, aufgestellt für eine 10,3%ige wässrige Methylalkohollösung.

Mischungen von Äthylalkohol und Wasser sind die zum völligen Abdestillieren des Alkohols erforderlichen Mengen an Destillat genau ermittelt.

Hildnig Bergström und Oskar Fagerlind (Bihaug till Jernkontorets Annaler 1908, 158—169) haben sich der dankbaren Aufgabe unterzogen auch für die wässrigen Lösungen des Methylalkohols die gleichen Verhältnisse zu ermitteln. Die Resultate sind in den nachstehend wiedergegebenen Kurvendiagrammen eingetragen.

Das Diagramm (Fig. 27) ist auf eine Methylalkohollösung von 10,3 Gew.-% bezogen und enthält 4 Kurvenlinien. Die Kurve I zeigt in

Verbindung mit der rechten Ordinate an, wie viel Prozent der gesamten, ursprünglich der Destillation unterworfenen Menge Alkohol von 100 % im Destillate enthalten sind, wenn dasselbe 10—60 % des ursprünglichen 10,3 %igen Destillationsgutes darstellt.

Kurve *II* zeigt auf der linken Ordinate den Konzentrationsgrad des Destillates, Kurve *III* den des Rückstandes an. Kurve *IV* endlich zeigt den Siedepunkt der Destillate an.

Beispiel: Wird von einer 10,3 %igen Methyllösung 10 % abdestilliert, so enthält das Destillat (Kurve *I*, rechte Ordinate) 40 % der angewandten Methyllmenge. Diese 10 % abgenommenes Destillat haben einen Alkoholgehalt (Kurve *II*, Ordinate links) von 36 %, während der

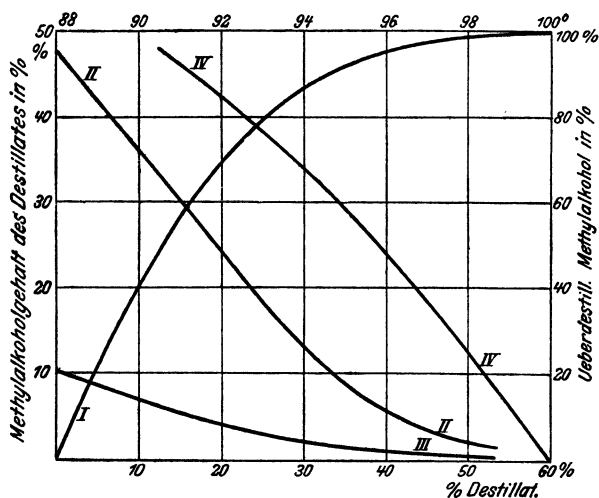


Fig. 28. Diagramm, aufgestellt für eine 2,03 %ige wässrige Methylalkohollösung.

Destillationsrückstand (Kurve *III*, Ordinate links) zu diesem Zeitpunkt 7 % Methylalkohol enthält. Kurve *IV* (obere Abszisse) gibt den Siedepunkt des Destillates in Verbindung mit der linken Ordinate an, also bei 36 % Methylalkoholgehalt im Destillate = 93,4° C.

Das Diagramm (Fig. 28) ist unter genau denselben Gesichtspunkten und mit der gleichen Bedeutung für die Kurvenlinien für eine 2,03 %ige wässrige Methylalkohollösung aufgestellt.

Aus diesen Diagrammen sind dann von Bergström und Fagerlind noch die folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die nachstehende Tabelle berücksichtigt den Siedepunkt und Methylalkoholgehalt der aus Methyllösungen von verschiedenem Gehalte aufsteigenden Destillate.

Siedepunkt in ° C.	Methylalkoholgehalt		Siedepunkt in ° C.	Methylalkoholgehalt	
	der ursprünglichen Lösung	des Destillates		der ursprünglichen Lösung	des Destillates
90,90	10,0	46,8	98,82	1,0	7,4
91,70	9,0	43,1	98,94	0,9	6,7
92,60	8,0	39,7	99,07	0,8	5,9
93,40	7,0	36,3	99,18	0,7	5,2
94,30	6,0	32,6	99,29	0,6	4,5
95,10	5,0	28,6	99,41	0,5	3,8
96,00	4,0	23,8	99,54	0,4	2,9
97,00	3,0	18,8	99,66	0,3	2,2
97,70	2,0	14,8	99,79	0,2	1,3
98,40	1,5	11,7	99,90	0,1	0,6

Verteilung des Methylalkohols bei der Destillation wässriger Lösungen.

Destillatmenge, ausgedrückt in Prozenten des Destillationsgutes	Methylalkoholmenge, ausgedrückt in Prozenten der angewandten, wenn die ursprüngliche Lösung enthielt:	
	10 %	2 %
10	40,0	55,0
20	65,0	82,0
34	87,0	93,0
40	95,0	95,0
50	98,6	99,4
60	99,6	99,9

Destilliert man also z. B. aus einer 10%igen Methyllösung 34% ab, so finden sich im Destillat 87% des ursprünglich vorhandenen Destillates.

Das aus einer 10%igen Methylalkohollösung erhaltene Destillat enthält ca. 4,7 mal, aus einer 5%igen 5,7 mal und aus einer 2%igen und darunter ca. 7,4 mal so viel Methylalkohol wie die Mutterlösung.

Um also aus einer schwachprozentigen Alkohollösung konzentrierten Alkohol zu gewinnen, muß man das erste Destillat wiederum destillieren und dies fortsetzen, bis man den gewünschten Konzentrationsgrad erreicht hat.

Während sich nun Äthylalkohol, ohne Zuhilfenahme von Entwässerungsmitteln ($CaCl_2, CaO$) nicht weiter als bis 97 Vol.-% konzentrieren läßt, gelingt es bei Methylalkohol und zwar ganz allein auf dem Wege der fraktionierten Destillation eine Konzentration von 99—100% zu erreichen.

Früher führte man die Konzentration schwachprozentiger Holzgeistlösungen genau so aus, wie oben angedeutet, d. h. man erzeugte aus einer z. B. 3^o/_oigen Lösung mit der ersten Destillation ein z. B. 6^o/_oiges Destillat, daraus eine 12^o/_oige Lösung, durch eine zweite Destillation ein Destillat von vielleicht ca. 30^o/_o, hieraus ein solches von 50^o/_o usw.

Man kann nicht behaupten, daß diese Arbeitsweise, die eine große Anzahl einzelner Destillationsoperationen bis zur genügenden Konzentration des Alkohols erforderte, einfach gewesen sei.

Dieselbe wurde deshalb auch bald verlassen, nachdem die Kolonnenapparate, welche die Alkoholkonzentration aus schwachen Lösungen mit einer einzigen Operation ausführen lassen, in die Destillationsindustrie eingeführt worden sind.

Das Arbeitsprinzip dieser modernen Rektifikationsapparate lehnt sich durchaus an dasjenige der alten, einfach konstruierten, aber zur Erreichung desselben Resultates wiederholt zu benutzender Destillatoren, bestehend nur aus Blase und Kühler, an.

Die praktische Ausführungsform der Rektifikation mit Hilfe von Kolonnenapparaten veranschaulicht am besten die Kombination einer Destillierblase *A* mit einer Anzahl bedeutend kleinerer Blasen *B—D*, welche terrassenförmig über die erste Blase angeordnet sind und die durch Dampfzuführungsröhre und Überlaufrohre sowohl unter sich, als auch mit der ersten Blase verbunden sind. Ein Kühler *F* bildet den Schluß dieses Blasensystems.

Die zu konzentrierende Alkohollösung — gleichgültig von welchem Alkoholgehalt — wird in die Blase *A* eingefüllt und der Inhalt derselben alsdann durch irgend eine Heizvorrichtung zum Sieden gebracht. Der aus einer Alkoholwassermischung aufsteigende Dampf ist, wie oben erläutert, immer alkoholreicher, als wie die Flüssigkeit, aus welcher er entstanden ist. Beim Durchgang durch die anfangs kalten und leeren Blasen *B—D* bildet sich, bedingt durch den Wärmeaustausch zwischen Dampf und Wandung, ein Destillat, welches wesentlich alkoholreicher ist, als die ursprüngliche Flüssigkeit *A*. Durch die aus *A* nachströmenden Dämpfe — bestehend aus Wasserdampf und Alkoholdampf — wird aus dem Kondensat in *B* wiederum ein Dampfmenge entwickelt, welches abermals reicher an Alkohol ist. Das aus dieser Dampfmenge in *C* entstehende Kondensat entsendet ein weiter konzentriertes Alkoholdampfgemisch nach *D*.

Würde man also eine genügende Anzahl solch kleiner mit einer Hauptblase verbundener Blasen anwenden, so leuchtet ein, daß man auf diese Weise mit einer einzigen Operation aus schwachen Alkohollösungen den Alkohol in konzentrierter Form dadurch abscheiden kann, daß man das aus einer Alkohollösung beim Aufkochen entweichende Dampfgemisch

kondensiert und die Kondensate immer und immer wieder auf gleiche Weise behandelt, wie das Ausgangsmaterial.

Naturgemäß können genügende Mengen von Kondensaten in *B*, *C* und *D* nur so lange entstehen, als diese Apparateile noch kalt sind und dadurch ein lebhafter Wärmeaustausch zwischen Wandung und dem das Innere des Apparates durchstreichenden Dampfgemisch möglich ist. Sobald erst die Wandungen der kleinen Blasen die Dampftemperatur angenommen haben, kann von einer genügenden Kondensation nicht mehr die Rede sein.

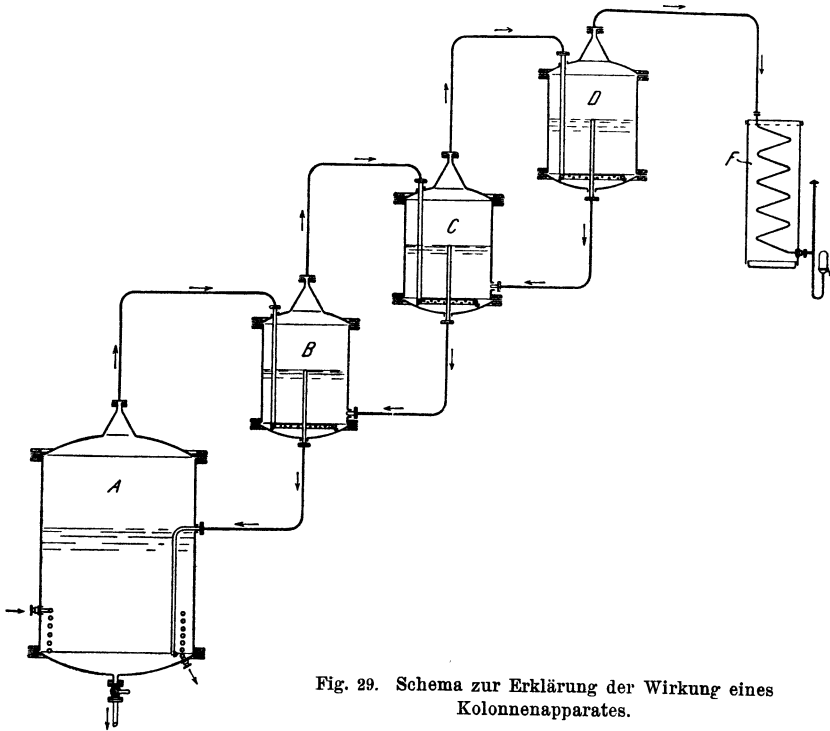


Fig. 29. Schema zur Erklärung der Wirkung eines Kolonnenapparates.

denn die Wärmestrahlungsverluste kupferner Wandungen sind nur gering — ca. 3 Kal. pro 1 qm, 1^o Temperaturdifferenz und 1 Stunde.

Kurze Zeit nach der Inbetriebnahme des Apparates wird daher die Kondensation aufhören, die einzelnen Blasen werden annähernd dieselbe Temperatur annehmen, und mit der Fraktionierung ist es vorbei.

Die Anwendung von Luftkühlung allein zur Erzeugung von genügenden Mengen Kondensat aus Alkoholwasserdampf würde also ein System sehr groß dimensionierter Blasen zur Voraussetzung haben. Da es aber bei der Konzentration von wässrigen Alkohollösungen darauf ankommt, die Gesamtmenge des Kondensates an möglichst vielen und ge-

trennten Stellen und an diesen wiederum nur in einer relativ kleinen Menge zu erzeugen, so ist die Anwendung solch groß dimensionierter Luftkühlapparate unmöglich.

Ein rationell arbeitender Rektifizierapparat muß also Einrichtungen besitzen, mit deren Hilfe, unabhängig von jeder Luftkühlung, jedwede Menge Kondensat an beliebig viel Stellen und in beliebig kleinen Apparaten erzeugt und wieder verdampft werden kann.

Denkt man sich jede der oben skizzierten Blasen $B—D$ mit einem durch Wasser gekühlten Rückflußkühler verbunden, so genügt schon ein solcher Apparat den oben ausgesprochenen Voraussetzungen, d. h. er erlaubt eine gleichmäßige Erzeugung von Kondensat während der gesamten Operationsdauer, er erzeugt das Kondensat an vielen einzelnen Stellen und in relativ kleinen Mengen und erlaubt die Innehaltung des Gegenstromprinzips, indem die alkoholreichen Produkte dem Kühler E , die alkoholärmeren dagegen durch die Überlaufrohre der Blase A zuströmen. Die aus A aufsteigenden Dämpfe gelangen nach B und werden hier partiell oder ganz durch die Wirkung des Kühlers b kondensiert. Die aus A nachströmenden Dämpfe erzeugen aus dem Kondensat in B ein alkoholreicheres Dampfmenge, welches durch c in C kondensiert wird usw.

Zwischen A und E besteht eine Zirkulation der Flüssigkeiten und Dämpfe derart, daß die aus den Blasenflüssigkeiten entstehenden, immer alkoholreicheren Dämpfe sich von A nach E bewegen, während die alkoholärmeren Flüssigkeiten, aus denen die alkoholreichen Dämpfe entstanden sind, durch die Überlaufrohre, mit denen alle Blasen untereinander verbunden sind, und im Gegenstrom zum Dampf zur Hauptblase A zurückgeleitet werden.

Eine Apparatur dieser Art zeigt schon alle Elemente eines modernen Kolonnenapparates.

Wenn man sich aber vergegenwärtigt, daß zur Isolierung von Methylalkohol in konzentrierter Form (96—100 %) aus wässrigen Lösungen, je nach der Anfangsstärke derselben, 20—40 solch kleiner, Kondensat erzeugender Blasen, und eine ebenso große Zahl Kühler erforderlich sein würde, so leuchtet ein, daß eine solch komplizierte Konstruktion, die auch naturgemäß viel Wartung erfordern würde, für die Praxis ganz ungeeignet ist, ganz abgesehen von dem bedeutenden Raum, den solch ein Apparat einnehmen würde.

Wir haben gesehen, daß eine Rektifikation nur auszuführen ist, wenn die Erstlingsdämpfe wiederholt kondensiert und dann wieder verdampft werden. Ferner ist bewiesen, daß Luftkühlung nicht ausreicht, und daß ein Einbau von mit Wasser gekühlten Oberflächenkühlern zwischen die einzelnen kondensaterzeugenden Stellen zu umständlich ist.

Den nächsten Schritt zum Ausbau der Rektifikationsapparate bildet die Einführung der „nassen Kühlung“ behufs Kondensaterzeugung in den einzelnen Kondensationsblasen oder einfach „Zellen“.

Denken wir uns in *B*, entsprechend dem relativ schwachen Alkohol, eine Flüssigkeitstemperatur von 95° C. und in der letzten Zelle *D*, entsprechend dem Siedepunkt des konzentrierten Methylaikohols, eine solche von 66° C., so leuchtet ein, daß wir mit der nur 66° C. warmen Flüssigkeit, wenn wir genügende Mengen derselben durch die Überlaufrohre in der Richtung nach *A* bewegen, die in den einzelnen Zellen *B—D* ent-

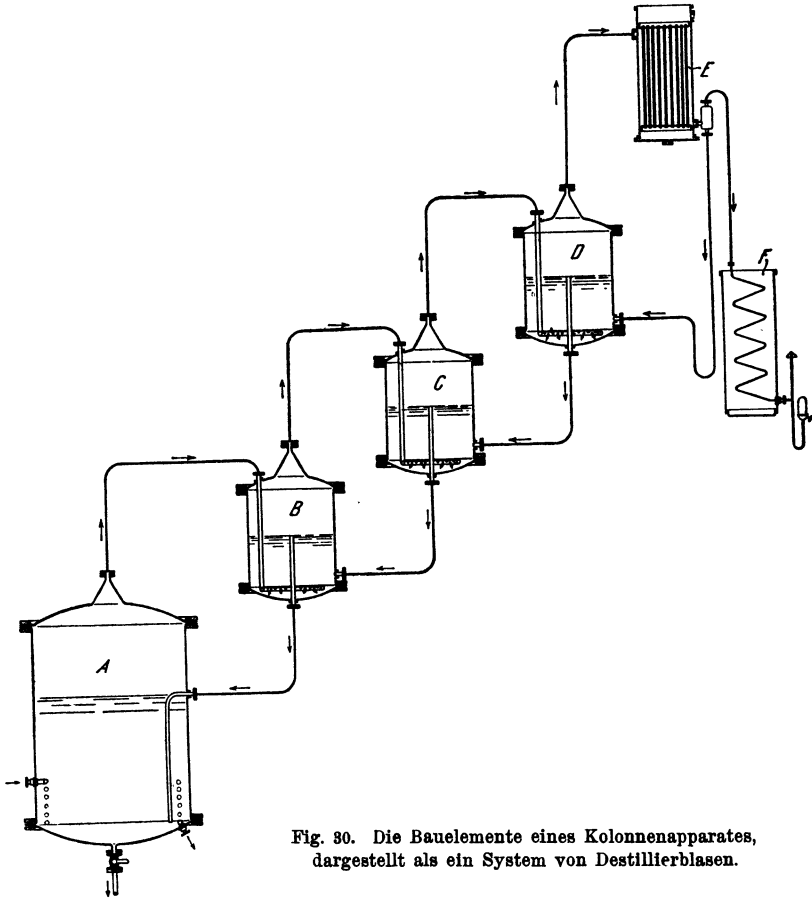


Fig. 80. Die Bauelemente eines Kolonnenapparates, dargestellt als ein System von Destillierblasen.

haltenen Flüssigkeiten stufenweise abkühlen, also Kondensate in beliebigen Mengen erzeugen können. Diese aus hochprozentigem Alkohol bestehende Kühlflüssigkeit erfüllt aber auf ihrem Wege von *E* nach *A* noch eine zweite Aufgabe, die in der Anreicherung des Alkoholgehaltes der in den einzelnen Zellen befindlichen Flüssigkeiten besteht. Je alkoholreicher die zu destillierende Flüssigkeit — je reicher die Dämpfe an Alkohol, desto weniger Zellen erfordert der Apparat.

Schließen wir daher nur an die letzte der Kondensationszellen, siehe Fig. 30, einen Rückflußkühler an, sorgen wir ferner behufs Beschaffung genügender Mengen Kühlflüssigkeit für eine mehrfach wiederholte Verdampfung des nach der Blase *A* durch die Überlaufrohre zurückgeführten Kühlmittels, ordnen wir endlich die einzelnen Kondensatzellen nicht terrassenförmig, sondern senkrecht übereinander an und krönen dieses Zellsystem, Kolonne genannt, mit einem Rückflußkühler, dann haben wir das Wesen und das Bild des modernen Kolonnenapparates.

Eine Blase irgendwelcher Form und von irgend welchem Material und auf irgend eine Weise geheizt, trägt ein senkrecht übereinander angeordnetes Zellsystem, „die Kolonne“ genannt, deren einzelne Glieder durch Überlaufrohre, welche gleichzeitig das Niveau regulieren, miteinander verbunden sind. Über der Kolonne befindet sich der Rückflußkühler — Kondensator oder fälsch-

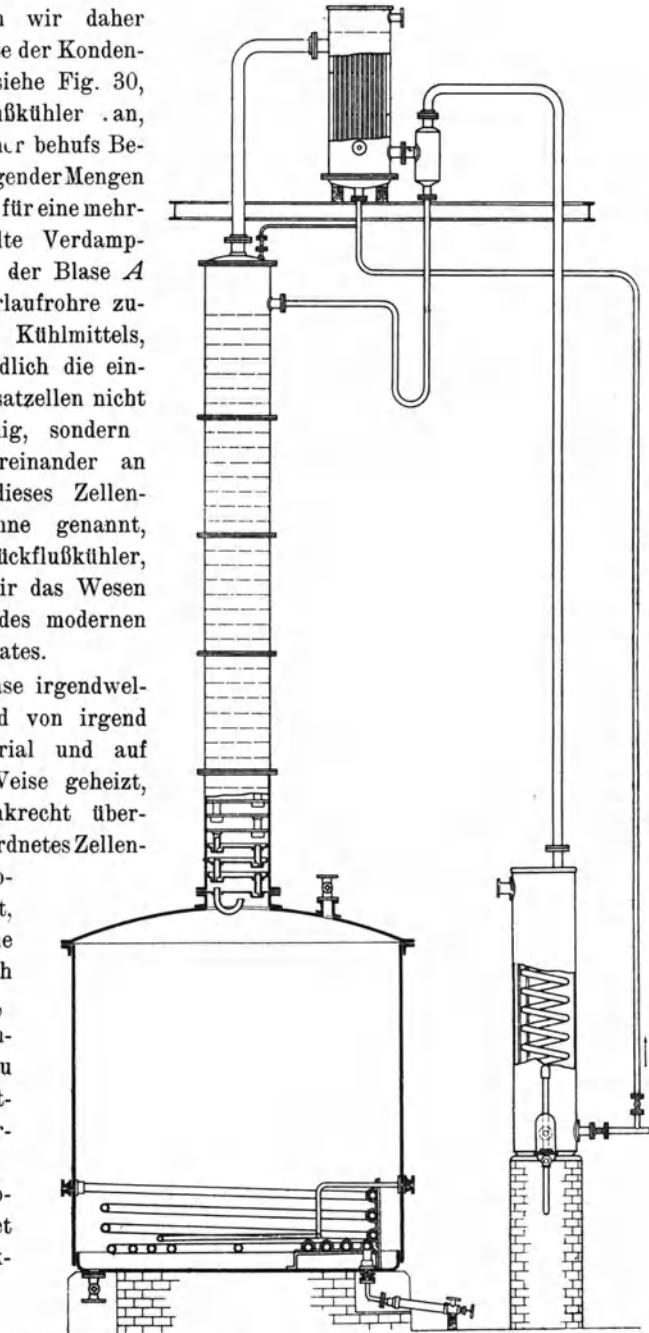
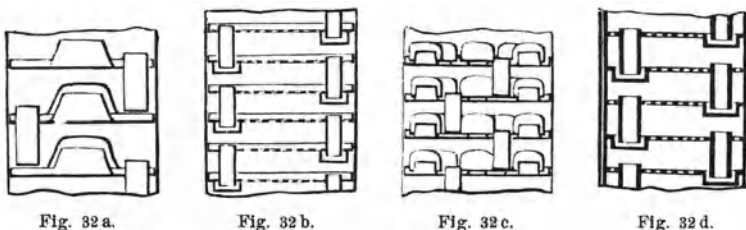


Fig. 31. Die Bauelemente eines modernen Kolonnenapparates.

lich auch Separator genannt — welcher die meist auf Siedetemperatur des Alkohols gehaltene Kühlflüssigkeit zur Erzeugung des Kondensates beschafft, und welcher endlich mit einem Kühler, behufs endgültiger Kondensation eines Teiles des aus der Kolonne aufsteigenden fertigen Alkohols verbunden ist.

Fig. 31 stellt einen solchen Kolonnenapparat zur periodischen Rektifikation von Holzgeistlösung in moderner Ausführung dar.

Er setzt sich in seinen Hauptteilen, siehe Fig. 31, aus Blase *A*, Kolonnenaufsatz *B*, Kondensator *C* mit Scheidekörper *D* und Rücklaufrohr *a* und dem Kühler *b* mit einem Aräometerausfluß zusammen. Die durch die erste Verdampfung bereits angereicherten Holzgeistdämpfe gelangen aus der Blase *A* zunächst in den Kolonnenaufsatz *B*, jener Vorrichtung, welche automatisch ein häufig wiederholtes Kondensieren mit unmittelbar darauffolgender Wiederverdampfung der aus der Blase aufsteigenden Dämpfe ausführt. Gar mannigfaltig sind die inneren Einrichtungen dieser Kolonnen,



Fraktionseinrichtungen der Kolonnen.

und geben die hier abgebildeten Figuren einige der wichtigsten Typen wieder. In den meisten Fällen verwendet die Praxis die durch Fig. 32 b und 32 c gekennzeichneten Sieb- und Glockenböden als Zellen, und sind die Details der Konstruktion aus den beigegebenen Figuren ersichtlich. Die Glockenzellen haben vor den Siebzellen den Vorzug, daß erstere bei zufällig verminderter Dampfzufuhr nicht so empfindlich sind.

Die Zellen sind nun so in der Kolonne angeordnet, daß das Überlaufrohr eines oberen Bodens stets in den Napf eines unteren Bodens eintaucht, daß also Napf und Rohr durch die ganze Kolonne hindurch alternierend gestellt sind.

Die von unten aufsteigenden Holzgeistdämpfe gelangen an das erste Sieb oder an den ersten Glockenboden, durchströmen von hier aus, von Sieb zu Sieb gelangend, die Kolonne und gehen von der obersten Zelle nach dem Kondensator *C*. Derselbe stellt meistens einen Röhrenkühler dar, ähnlich Fig. 33, welcher die eintretenden Dämpfe der Hauptmenge nach kondensiert und das Kondensat durch ein genügend langes Syphonrohr *a* nach dem oberen Siebboden der Kolonne zurückleitet und diesen, entsprechend der überstehenden Höhe des Tropfrohes, mit einer

ca. 2 cm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt. Sobald diese Schicht erreicht ist, läuft die Flüssigkeit durch das Tropfrohr nach dem zweiten Boden (von oben gerechnet) und so fort von Boden zu Boden, bis zurück in die Blase. Nach kurzer Zeit der Dampfentwicklung aus der Blase sind also sämtliche Böden mit Flüssigkeitsschichten bedeckt, welche bei Siebböden von dem aufsteigenden Dampfe getragen und durch die nachströmenden Dämpfe nach oben verdampft werden.

Es herrscht also innerhalb der Kolonne eine aufsteigende Dampfströmung und eine nach unten gerichtete Flüssigkeitsströmung, letztere hervorgerufen durch die rückkühlende Wirkung des Kondensators.

Die aufsteigenden Dämpfe werden zunächst auf dem ersten Boden kondensiert, aber von den nachströmenden Dämpfen weiter auf den zweiten (von unten gerechnet) und so fort bis zum obersten Boden auf dem Wege

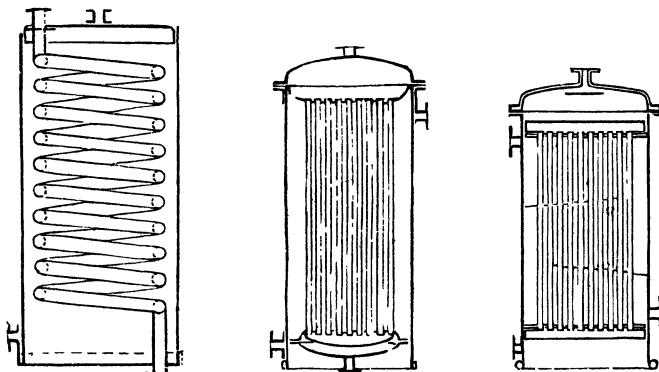


Fig. 33. Verschiedene Formen der Rückflußkühler (Kondensatoren) von Kolonnenapparaten.

der wiederholten Verdampfung mit darauffolgender Kondensation usw. transportiert. Von da aus gelangen die Dämpfe in den als Rückflußkühler wirkenden Kondensator, und kühlt derselbe anfangs alle ihm zugeführten Dämpfe zurück. In dem Maße aber, als die zuströmenden Dämpfe das die Wandungen des Kondensators umgebende Wasser anwärmen, werden nicht mehr alle aufsteigenden Dämpfe zurückgekühlt, wodurch ein Teil der am leichtesten siedenden Produkte durch den Scheidekörper *D* in den eigentlichen Kühler gelangt, hier kondensiert und gekühlt wird, um als Destillat in die Erscheinung zu treten. Der im Kondensator verflüssigte Teil der Dämpfe fließt als heißes Kondensat auf den obersten Boden der Kolonne zurück und erhält beim Abwärtsfließen von Boden zu Boden die Flüssigkeitsschicht auf den Böden in konstanter Höhe. Außerdem aber reichert dieser alkoholreiche Rücklauf auf seinem Wege von Boden zu Boden zurück nach der Blase die alkoholärmeren Flüssigkeitsschichten auf den Böden und ebenso die aufsteigenden Dämpfe mit Alkohol an. Auf diese Weise

wird jede vom Kühler endgültig kondensierte, als Destillat austretende Holzgeistmenge soviel mal verdampft, kondensiert und wieder verdampft, endgültig kondensiert und aus dem Apparat ausgeschieden, als Böden vorhanden und der Weg von unten nach oben und von oben nach unten durch die Kolonne zurückgelegt worden ist.

Aus diesen kurzen Betrachtungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann, zeigt sich, welche führende Rolle der Kondensator an einem Rektifizierapparat einnimmt. Stets muß für eine bestimmte, stündlich zu erhaltende Menge Destillat von bestimmter Reinheit eine vielfache, aber bestimmte Menge desselben in der gleichen Zeit wiederholt verdampft, durch die Kolonne geleitet und zurückgekühlt werden, und wird deshalb die Erreichung einer bestimmten Leistung des Rektifizierapparates nicht nur bedingt durch die Größe der verdampfenden Heizfläche und der rückkühlenden Kondensationsfläche, sondern es ist dieselbe auch von dem Querschnitt der Kolonne an und für sich und den auf den Sieben befindlichen Tropf- bzw. Überlaufrohren abhängig. Harmonisieren diese Verhältnisse nicht miteinander, so wird der Rektifizierapparat seine Schuldigkeit auch nicht tun.

Selbst angenommen, daß der Rektifizierapparat von kundiger Hand gebaut ist, daß also alle maßgebenden Faktoren miteinander im Einklang stehen, so ist es doch erforderlich, zur möglichst schnellen Erlangung handelsfähiger Produkte in guter Ausbeute aus der Rohware, die günstigsten Arbeitsbedingungen eines jeden einzelnen Apparates bei der Inbetriebnahme desselben festzustellen und diese dem Arbeiter durch besondere Merkmale zu kennzeichnen. So markiert man die Dampfzuführung durch Manometer und Einschnitte am Dampfventil oder Kreiseinteilung mit Zeiger am Ventilrad. Die Wasserzufuhr zum Kondensator kann ebenfalls mittels Manometer und Zeigereinteilung am Wasserhahn, sowie durch Messung der Temperatur des den Kondensator verlassenden, heißen Wassers reguliert werden. Außerdem wird die richtige Dampf- und Wasserzufuhr vom geübten Destillateur auch an der Anzeige des im Kühlerausfluß schwimmenden Alkoholometers und des damit zusammenhängenden Reinheitsgrades des Destillates erkannt. Häufig befindet sich auch auf der Blase noch ein Flüssigkeitsmanometer, welches den im Apparat herrschenden Druck, dessen Höhe von der jeweiligen Dampf- und Kühlwasserzufuhr abhängig ist, anzeigt. Hat man ein für allemal ausprobiert, bei welcher Druckhöhe dieses Manometers aus einer in bezug auf Qualität und Quantität gleichen Einlage die besten Rektifikationsresultate erzielt werden, so bildet gerade dieses Instrument ein Hilfsmittel, um den neu eintretenden Arbeiter mit der Führung des Apparates vertraut zu machen. Ein Dampfregulator zur gleichmäßigen Zufuhr von Dampf zur Heizblase bildet einen weiteren wichtigen Ausrüstungsgegenstand eines modernen Kolonnenapparates.

Wie oben schon ausgeführt, kommen entweder wässrige, nach dem B-Verfahren (siehe S. 172) erhaltene Holzgeistlösungen von ca. 10 % oder nach dem A-, C-, D-Verfahren (siehe S. 169, 178, 185) gewonnene Calciumacetatlösungen, welche bis 3 % Holzgeist enthalten können, zur Rektifikation.

Aufgabe der Rektifikation ist es, den in obigen Lösungen enthaltenen Holzgeist in handelsüblicher, konzentrierter Form abzuscheiden.

Unter Holzgeist versteht man also nicht etwa den reinen Methylalkohol, sondern ein Gemisch von Aldehyd, Methylacetat, Ammoniak, Aminen, Aceton und anderen Ketonen, Methylalkohol, Allylalkohol, „Holzölen“ und Wasser.

Man unterscheidet im Handel meistens folgende Qualitäten:

1. Rohholzgeist, welcher bis auf die Holzöle alle obengenannten Bestandteile noch enthält, meist aus ca. 75 Gew.-% Holzgeist und 25 % Wasser besteht, irgend eine zwischen wasserhell und dunkelbraun liegende Farbe zeigt, aber doch so weit von den Holzölen befreit ist, daß derselbe sich mit Wasser ohne Trübung mischt;
2. halb raffinierte, wasserhelle Holzgeistsorten, die ca. 95 % Holzgeistbestandteile enthalten, denen aber die Amine, das Ammoniak und vielleicht auch schon ein Teil des Acetons und des Allylalkohols (wie z. B. bei dem englischen Denaturierungsholzgeist), sowie fast die Gesamtmenge der Holzöle entzogen sind. Zu dieser Gruppe gehören alle Sorten Holzgeist, welche zum Denaturieren von Trinkbranntwein dienen, und deren Zusammensetzung von den einzelnen Regierungen vorgeschrieben ist;
3. völlig raffinierte Holzgeistsorten, die ca. 98—99,5 % Holzgeistbestandteile zeigen, die fast nur noch aus reinem Methylalkohol bestehen, deren Acetongehalt — der beste Maßstab der Reinheit — zwischen 0,01—0,5 % liegt, die Bromlösungen nicht mehr entfärben, die in gewissem Sinne permanganatbeständig sind, und die sich endlich beim Mischen mit konzentrierter H_2SO_4 nur noch mehr oder weniger gelb färben.

Die Rektifikation der in einem Holzdestillationsbetriebe erhaltenen, schwachen, wässrigen oder auch noch Calciumacetat enthaltenden Holzgeistlösungen wird nun in einer durchaus verschiedenen Weise ausgeführt, je nachdem nur Rohholzgeist oder auch die halb oder ganz raffinierten Holzgeistsorten erzeugt werden sollen.

Ist der Umfang der Holzdestillation kein großer und bedingen keine besonders günstigen lokalen Verhältnisse das Gegenteil, so begnügt man sich meistens mit der Herstellung des Rohholzgeistes, dessen Eigenschaften oben angegeben sind und der einen großen Exportartikel der U.-S. Amerikas und Ungarns darstellt.

Zur Erzeugung des Rohholzgeistes aus der 10 %igen Holzgeistlösung bzw. 3 %igen noch Calciumacetat enthaltenden Lösung wird dieselbe in

die Blase eines Kolonnenapparates eingefüllt. Zur Verseifung des meist noch vorhandenen Methylacetates und Bindung der Phenole, sowie der Holzöle gibt man vor der Rektifikation noch geringe Mengen Kalkmilch in die Blase und bringt dann den Apparat in Gang. Sobald das Destillat aus dem Ausflußkörper des Kühlers austritt, reguliert man die zutretende Dampfmenge und die dem Kondensator zugeführte Wassermenge so, daß das Destillat möglichst hochprozentig abläuft und seiner Menge nach der Stundenleistung entspricht.

Das erste Destillat (ca. 10 % der Einlage) läuft unter 95 % ab, weil darin neben relativ viel Aceton noch Produkte (wie speziell Methylacetat) enthalten sind, die eine Erhöhung des spez. Gewichtes bedingen. Allmählich steigt das Destillat bis auf 97 %, um dann am Ende wieder zu fallen. Man setzt die Rektifikation fort, bis das ablaufende Destillat nur noch 0 % hat und anzeigt, daß die Destillation beendet ist.

Während man das erste Destillat, welches die Hauptmenge des Acetons enthält, und welches selten mehr als 95 Gew.-% (gemessen mit der Spiritusspindel nach Richter) den Vorlauf nennt, bezeichnet man die Destillate, welche im Durchschnitt ca. 97 Gew.-% zeigen, und die relativ arm an Aceton und sonstigen Begleitprodukten sind, mit Mittellauf. Alle gegen Ende der Destillation übergehenden Destillate unter 90 % bis ca. 50 % werden „Nachläufe“ genannt. Diese sind besonders reich an Allylalkohol, höheren Ketonen und Holzölen. Die allerletzten Destillate von 50—0 % sind meist sehr arm an Methylalkohol (5—6 %), und nennt man sie gewöhnlich „Schwänze“.

Arbeitet man auf Rohholzgeist, von welchem nur verlangt wird, daß er ein spez. Gewicht von 0,863 bei 15 ° C. (= 80 Vol.-% = 73,5 Gew.-%) habe und mit Wasser mischbar sei, so werden Vorlauf und Mittellauf nicht getrennt aufgefangen und auch der Nachlauf, sowie die Schwänze so weit zugemischt, daß das fertige Produkt nicht unterhalb der genannten Konzentrationsgrenze kommt.

In diesem Falle genügt es, die Destillate in ein, höchstens zwei Reservoirs zu verteilen.

Die Zusammensetzung des Rohholzgeistes von 80 Vol.-% = 73,5 Gew.-% wie solcher von den U.-S. Amerikas in den Handel kommt, dürfte ungefähr die folgende sein:

- 12—14 % Aceton;
- 55 bzw. 50 % Methylalkohol;
- 5 bzw. 10 % Aldehyd, Methylacetat, Amine, höhere Ketone, Allylalkohol, Holzöle und sonstige, das spez. Gewicht beeinflussende Produkte;
- 28 bzw. 26 % Wasser.

Der von Österreich-Ungarn auf den Markt gebrachte Rohholzgeist zeigt zumeist eine höhere Konzentration (ca. 95 Vol.-%) und ist ärmer an wertlosen Begleitprodukten.

Der amerikanische Rohholzgeist kommt in inwendig geleimten Holzfässern von ca. 50 Gallonen Inhalt in den Handel, und Deutschland ist der Hauptabnehmer dieses Artikels, um daraus in besonderen Raffinerien sowohl reinen Methylalkohol für die Anilinfarbenindustrie, Formaldehyd, als auch die verschiedenen Sorten Denaturierungsholzgeist herzustellen.

Während es nun gelingt, aus der 10 %igen, wässerigen Holzgeistlösung auf dem Wege der periodischen Rektifikation in einer einzigen Rektifikation handelsfertigen Rohholzgeist von 80 Vol.-% (= 73,5 Gew.-%) herzustellen, ist dieses nicht rationell möglich, wenn man von der nur 3 % Holzgeist, aber daneben noch Calciumacetat enthaltenden Lösung ausgeht.

Solche holzgeistarme Lösungen erfordern, falls die Konzentration mit einer einzigen Operation ausgeführt werden soll, nicht nur einen bedeutend größeren Aufwand an Dampf und dementsprechend auch an Kühlwasser, sondern es werden auch sehr hohe Kolonnen, also Destillationsaufsätze, mit einer sehr großen Bödenanzahl gebraucht, die die Apparatur wesentlich verteuern. Aber alle diese Momente werden nicht ausschlaggebend sein, wenn nicht auch noch die Rektifikationsresultate minderwertigere wären. Holzgeistlösungen dieser Art und von solch geringem Gehalt ergeben relativ sehr große Mengen der oben erklärten „Nachläufe“ und „Schwänze“, so daß man behufs Einhaltung eines bestimmten Konzentrationsgrades des Destillates (Rohholzgeistes) diese zu schwachen Produkte immer und immer wieder in den Betrieb zurückführen muß. Damit sind aber Verluste an Material, ein vermehrter Aufwand an Brennmaterial und Löhnen und auch eine geringere Ausnutzung der Anlage verbunden.

In den Vereinigten Staaten, woselbst man meistens nach dem A-Verfahren arbeitet und deshalb diese 3 %igen oder noch schwächere Lösungen erhält, versucht man diese Klippe dadurch zu umgehen, daß man die holzgeisthaltigen Acetalösungen zunächst in einfachen Destillationsapparaten, bestehend aus einer eisernen, mit Dampfschlange beheizten und mit einem Kühler verbundenen Blase (sog. lime stills), von den Holzgeistbestandteilen befreit. Dabei erhält man ein wässriges, ca. 10—12 Vol.-% Holzgeistbestandteile enthaltendes Destillat, welches durch eine nachfolgende, in einem Kolonnenapparat ausgeführte Rektifikation den Holzgeist des Handels ergibt.

Man kann nicht behaupten, daß diese Methode sehr einfach sei, trotzdem sie gute Resultate ergibt. Auch hier muß der Holzgeist zwei periodischen, sich aufeinanderfolgenden Operationen unterworfen werden, wodurch annähernd die gleichen Nachteile auftreten wie bei der direkten Rektifikation in einem entsprechend gebauten Kolonnenapparat.

Das Auftreten der „Nachläufe“ und der „Schwänze“ ist naturgemäß nur eine Erscheinung der periodischen Rektifikation.

Wenn man z. B. eine 10 %ige Holzgeistlösung oder eine solche von anderer Konzentration in die Blase eines Kolonnenapparates einfüllt, so leuchtet ein, daß diese Konzentration nicht konstant bleiben kann. Durch das Abnehmen des Destillates wird der Blaseninhalt immer ärmer und ärmer an Destillatbestandteilen und er kommt schließlich auf einer Konzentration an, bei welcher die vorhandenen Organe des Apparates nicht mehr leistungsfähig sind, d. h. es steigen zuletzt nur noch Wasserdämpfe aus der Blase auf und treten in die Kolonne ein, dabei die noch in derselben vorhandenen Holzgeistreste vor sich her nach oben und von da in den Kühler verdrängend.

Dieser Vorgang tritt nicht plötzlich, sondern allmählich ein und ist die Ursache der „Nachläufe“ und der „Schwänze“ bei der Holzgeistrektifikation. Je schwächer der Blaseninhalt, je geringer seine absolute Menge, je kleiner also der Füllraum der Blase, um so schneller kommt der Blaseninhalt auf dem kritischen Punkt an, um so größere Mengen Halbfabrikat, welches am Ende der Operation übergeht, liefert der Apparat.

Eine Rektifikation ohne „Nachlauf“ und ohne „Schwänze“ ist daher nur möglich, wenn man den Blaseninhalt auf konstanter Zusammensetzung erhält. Bei periodisch arbeitenden Apparaten, bei denen die Einfüllung behufs Erreichung eines verlustlosen Abtriebes nicht regeneriert werden kann, ist die Erhaltung einer konstanten Zusammensetzung des Rektifikationsgutes unmöglich.

Diese Bedingung erfüllen aber alle kontinuierlich arbeitenden Kolonnenapparate, bei welchen nicht eine gegebene, größere Menge Rektifikationsgut auf einmal zum Abtrieb gelangt, sondern bei denen das zu rektifizierende Produkt kontinuierlich nur in dem Maße zuläuft, als entsprechende Mengen Destillate abgenommen werden.

Die einfließenden und die austretenden Holzgeistmengen halten sich also bei dieser Betriebsart während der ganzen Dauer der Rektifikation das Gleichgewicht, und außerdem wird das vom Holzgeist befreite Wasser resp. die Calciumacetatlösung aus dem Apparat ständig abgeführt, so daß es voneinander verschiedene Betriebsphasen überhaupt nicht gibt, also auch keine „Nachläufe“ und keine „Schwänze“. Es gibt nur ein von Anfang bis Ende gleichmäßig zusammengesetztes, konzentriertes Destillat, es gibt nur den vom Holzgeist befreiten Destillationsrückstand und innerhalb der Austrittspunkte dieser zwei Produkte, d. h. dem konzentrierten Holzgeist einerseits und dem holzgeistfreien Wasser (bezw. der holzgeistfreien Calciumacetatlösung) andererseits, sammeln sich an gleichfalls ganz bestimmten Punkten die Halbfabrikate an, die aber den Apparat nicht verlassen und deren Menge sowie Zusammensetzung konstant bleiben.

Eine Betrachtung des kontinuierlich arbeitenden Rektifikationsapparates wird diese Verhältnisse noch besser beleuchten und erklären.

Der kontinuierliche Rohholzgeistkonzentrationsapparat besteht aus folgenden Hauptorganen:

- A* = die zum kontinuierlichen Abdestillieren des Holzgeistes aus der Holzgeistlösung bestimmte Glockenkolonne;
- B* = das zu *a* gehörige Unterteil, welches die Heizvorrichtung für den Apparat enthält, und welches den Abfluß des von Holzgeist befreiten und auf konstanten Niveau gehaltenen Wassers regelt;
- C* = das regelbare Abflußsiphon;
- D* = das Einflußsiphon für die zu konzentrierende Holzgeistlösung;
- E* = die Konzentrationskolonne für die aus *A* aufsteigenden Dämpfe;
- F* = der zur Kolonne *A* gehörige Rückflußkühler (Kondensator);
- G* = der Kühler für das Destillat;
- H* = der Probekühler zur Kontrolle des völligen Abdestillierens des Holzgeistes.

Die zu entgeistende, d. h. vom Holzgeist zu befreiende Lösung tritt vorgewärmt oder auch in kaltem Zustande durch Siphonrohr *D* auf den obersten Boden des Glockenapparates *A*.

Die Heizkammer *B* wird als mit siedendem Wasser oder Calciumacetatlösung, erhitzt durch die darin liegende Dampfschlange oder auch durch direkten Dampf, gefüllt angenommen.

Beim Zufluß auf den obersten Boden begegnet die Holzgeistlösung dem von *B* aufsteigenden Wasserdampf und wird dadurch gleichfalls zum Sieden erhitzt. Dabei gibt sie auf Grund der früher erläuterten Gesetze Dampf ab, welcher alkoholreicher als sie selbst ist. Dieser mit Holzgeist angeereicherte Dampf tritt auf den untersten Boden der Konzentrationskolonne

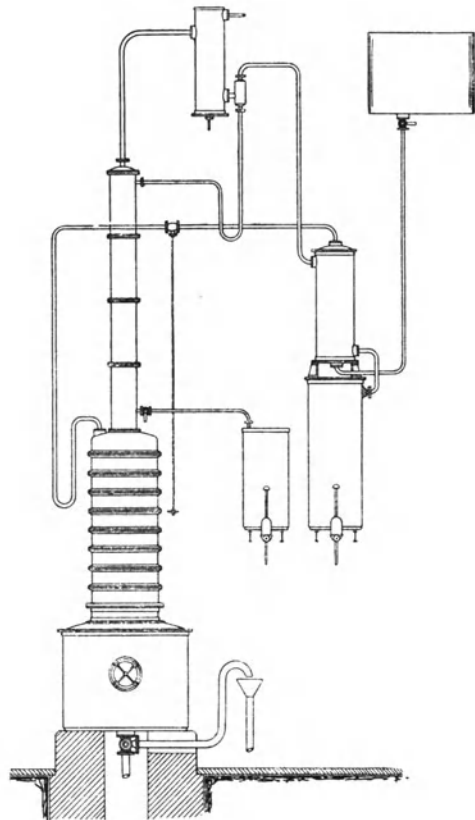


Fig. 34. Kontinuierlich arbeitender Rektifizierapparat zur direkten Herstellung von konzentriertem Holzgeist aus schwachen Lösungen derselben.

E ein, wo sich derselbe Vorgang wiederholt, d. d. zunächst kondensiert sich der Dampf auf dem kalten Boden oder später durch die von *F* zurückgeleitete Kühlflüssigkeit, um dann durch die von *B* aus nachströmenden Dämpfe wieder aufgekocht zu werden, wobei abermals eine Anreicherung der aufsteigenden Dämpfe mit Holzgeist stattfindet. Dieser Prozeß zieht sich fort und fort bis zum obersten Boden der Kolonne *E*, wo die aufsteigenden Dämpfe bereits fast nur aus Holzgeist bestehen.

Ein Teil, und zwar der weitaus kleinste dieses, vom obersten Boden aufsteigenden Holzgeistdampfes, tritt bis zum Kühler *G*, um als fertiges Produkt den Apparat zu verlassen. Der weitaus größere Teil wird aber schon im Rückflußkühler (Kondensator) *F* verflüssigt und fließt als Flüssigkeit von der Temperatur des Siedepunktes des Holzgeistes zur Kolonne *E* zurück, um darin als Kondensationsmittel zu wirken.

Gerade der kontinuierliche Apparat zeigt und beweist mehr als jeder andere, daß der Kondensator eines Kolonnenapparates kein Konzentrationsorgan, sondern das Kühlorgan zur wiederholten Kondensation (und dann Wiederverdampfung) der aufsteigenden Dämpfe darstellt. Eine andere Rolle kommt dem Kondensator nicht zu. Dieses beweist die annähernd gleiche Zusammensetzung des dem Kondensator in Dampfform zugeführten und von ihm als Flüssigkeit in die Kolonne zurückgeführten Holzgeistes.

Am Eintrittspunkte in die Glockenkolonne *A* befindet sich also ein Scheideweg — Holzgeistdämpfe (die reicher sind als die Flüssigkeit, aus der sie entstanden) steigen in die Kolonne *E* ein, und die zum Teil schon auf dem obersten Boden von Holzgeist befreite Flüssigkeit, aus der jene Holzgeistdämpfe entstanden sind, bewegt sich, von Boden zu Boden fließend, immer holzgeistärmeren Dampf und schließlich nur noch Wasserdampf allein begehend, nach unten, um endlich aus *B*, völlig befreit vom Holzgeist, auszufließen.

Dieser sich nach unten bewegende Strom von Flüssigkeit wird vermehrt durch den Rückfluß aus der Kolonne *E*.

Die über dem Eintrittspunkte der Holzgeistlösung in *A* liegenden Böden der Kolonne *E* sind also nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes mit nach oben immer stärker werdenden Holzgeistlösungen, sagen wir mit solchen von 20—95 %, gefüllt, und bleiben in diesem Zustande, falls die einfließende Holzgeistmenge, deren Zusammensetzung, die eintretende Dampfmenge und deren Druck, sowie die nach *F* zugeführte Kühlwassermenge und deren Temperatur konstant bleiben.

Die unterhalb der Eintrittsstelle liegenden Böden der Kolonne *A* sind unter den gleichen Bedingungen und nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes mit Holzgeistlösungen gefüllt, welche nach unten hin immer schwächer werden, um schließlich auf dem untersten Boden oder schon vorher nur noch aus Wasser oder Calciumacetatlösung zu bestehen, die

also eine Gehaltsstaffel zwischen ca. 10 % auf dem obersten und 0 % auf dem letzten Boden zeigen.

Sobald einmal der Gleichgewichtszustand erreicht ist (und dies ist in 1—2 Stunden nach Betriebsbeginn der Fall, wenn obige Konstanten nicht wechseln), ist jeder Boden des Apparates mit einer Holzgeistlösung ganz bestimmter Zusammensetzung befüllt, ja die Begleitprodukte, wie die Holzöle, sammeln sich an ganz bestimmten Stellen an und können von da entfernt werden.

Es leuchtet ein, daß bei gleichmäßiger Zuführung von Holzgeistlösungen von konstanter Zusammensetzung in der Zeiteinheit, gleichmäßiger Zufuhr von Dampf von der gleichen Temperatur oder dem gleichen Druck, konstanter Zufuhr von Kühlwasser von gleicher Temperatur nach dem Rückflußkühler, konstanter Destillatabnahme von gleicher Zusammensetzung immer nur die gleichen Destillate in der Zeiteinheit resultieren können, daß also anfangs starke und am Ende schwache Destillate, wie beim periodischen Apparat, unter obigen Voraussetzungen unmöglich sind.

Der kontinuierliche Konzentrationsapparat kennt also bei der obigen Konstruktion keine Vorläufe, keine Mittelläufe und auch keine Nachläufe, es resultiert nur ein einziges Destillat, welches alle vorhandenen Holzgeistbestandteile in konzentrierter Form enthält.

Die Holzöle, welche bei den periodisch betriebenen Apparaten größtenteils in die Nachläufe und Schwänze gelangen, scheiden sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in verdünnten Alkohollösungen oberhalb oder unterhalb derselben ab, so daß sie auf mechanischem Wege beseitigt werden können.

Bei den kontinuierlichen Apparaten gelangen die Holzöle mit in das Destillat, falls nicht besondere Vorkehrungen zu ihrer Entfernung getroffen werden.

Die Holzöle sind im Wasser, auch in wässrigem, verdünntem Holzgeist nicht löslich, und folgen deshalb solche Gemische, wie weiter oben bereits angeführt, den Destillationsgesetzen für zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten.

Je nach dem Mischungsverhältnis zwischen Wasser, Holzgeist und Holzölen treten die letzteren gegenüber den beiden ersteren entweder als Vorlauf oder als Nachlauf auf, als Vorlauf, wenn die Wasser- bzw. die Holzgeistmenge bedeutend größer als die Holzölmenge ist, als Nachlauf, wenn der Fall umgekehrt ist. Es existiert aber noch eine dritte Möglichkeit, welche gleichfalls schon bei den theoretischen Betrachtungen über die Destillationsvorgänge berücksichtigt ist, und welche darin besteht, daß die Wasser-, Holzgeist-, Holzölmischung bei einem ganz bestimmten Mischungsverhältnis — der Maximalkonzentration der Holzöle — einen konstanten Siedepunkt annimmt ($a = b$, siehe S. 195), wodurch jede Trennung unmöglich wird.

Wir haben oben gesehen, daß sich bei normalem Betriebe auf jedem Boden eine Flüssigkeit von konstanter Zusammensetzung befindet.

Innerhalb der unteren Kolonne kann eine Anreicherung von Holzölen nicht stattfinden, da hier stets das Wasser der vorwiegende Bestandteil ist, so daß die Holzöle in den Vorlauf, also in die Kolonne *E* eintreten. Innerhalb dieser findet nun eine allmähliche Konzentration des Holzgeistes und der Holzöle statt auf Kosten des dritten Bestandteiles, des Wassers, welches zur Kolonne *A* abgeführt wird.

Deshalb wechseln die Holzöle in Kolonne *E* ihre Rolle — sie werden Nachlaufprodukte und sammeln sich als solche innerhalb einer bestimmten Zone der Kolonne an, hier verbleibend, bis die obenerwähnte Sättigungsgrenze erreicht ist, bis also die Mischung einen konstanten Siedepunkt annimmt, und nun die Holzöle allmählich auf jeden Boden und schließlich auch ins Destillat gelangen.

Die Holzöle treten kontinuierlich in den Apparat ein. Das aus *A* ausfließende, von Holzgeist befreite Produkt führt sie nicht mit ab, weil sie diesem gegenüber als Vorlauf fungieren, den konzentrierten Holzgeist gegenüber spielen sie die Rolle von Nachlauf — ergo kann es nicht ausbleiben, daß sich die Holzöle an einer Stelle im Apparat ansammeln und sich von hier aus allmählich allen Böden, und selbst dem Destillat mitteilen.

Aufgabe einer rationellen, kontinuierlichen Gewinnung von handelsüblichen, größtenteils von Holzölen befreiten Holzgeistes ist es daher, die Holzöle aus der Zone, in welcher sie die kritische Konzentration ($a = b$) erreichen, abzunehmen, und diese Aufgabe erfüllt der Kühler *I*, dessen beste Plazierung das Experiment lehrer. muß.

Die obigen Ausführungen werden geeignet sein, die Wirkungsweise moderner, kontinuierlich arbeitender Rektifikationsapparate, wie solche sich in den letzten Jahren immer mehr und mehr in die Holzverkohlungsindustrie eingeführt haben, zu veranschaulichen.

Der Vorteil dieses Apparates besteht aber nicht nur darin, daß man handelsübliche Produkte in einer einzigen Operation und ohne gleichzeitige Erzeugung von „Nachläufen“ und „Schwänzen“ erhält, sondern diese Apparate nehmen einen geringeren Raum ein, sparen also an der Gebäudeanlage, bedürfen wegen des kontinuierlichen Ganges nur wenig Wartung und gebrauchen endlich geringere Dampfmengen durch den Fortfall der wiederholt zu rektifizierenden Halbfabrikate und ferner dadurch, daß man die in den Apparat kontinuierlich eintretenden Holzgeistlösungen oder Holzgeist enthaltenden Calciumacetatlösungen kostenlos, sei es mit Abdampf oder mit den eigenen Destillatdämpfen oder mit den in den Kondensator eintretenden und daselbst zu entziehenden Wärmequellen, sei es durch die den Apparat verlassenden, kochenden, vom Holzgeist befreiten Rückstände (Wasser, Calciumacetatlösung) vorwärmen kann, wodurch allein schon eine Dampfersparnis von annähernd 20 % eintritt.

Kurz, alle diese Eigenschaften rechtfertigen durchaus die Vorliebe, welche den kontinuierlich arbeitenden Rohholzgeistapparaten in den letzten Jahren entgegengebracht wird.

Der Rohholzgeist von 80 Vol.-% oder mehr, der mit Wasser ohne Trübung mischbar sein soll und der alle Bestandteile des Holzgeistes (Aldehyd, Amine, Ammoniak, Aceton, höhere Ketone, Ester, Allylalkohol und Methylalkohol) enthält, dient als Ausgangsmaterial der übrigen Handelsprodukte, nämlich den zum Denaturieren dienenden, mehr oder weniger ketonreichen Holzgeistsorten — Denaturierungsholzgeist genannt — und des zur Anilinfarbegewinnung, zu Parfümerien oder zur Formaldehydfabrikation bestimmten, acetonarmen oder acetonfreien, reinen Methylalkohols.

Es ist nicht möglich, den einen (Methylalkohol) ohne den anderen (Denaturierungsholzgeist) herzustellen. Im Gegenteil ist es behufs Herstellung von Reinmethyl, d. h. chemisch reinen, acetonfreien Methylalkoholes aus Rohholzgeist für die Raffinerie eine große Erleichterung, daß ein acetonreicher und zumeist allylalkoholhaltiger Holzgeist von den verschiedenen Staaten als Denaturierungsmittel für technische Branntweinsorten zugelassen worden ist.

Aceton ist im Holzgeist stets enthalten, ebenso Allylalkohol. Nun gelingt es weder, das Aceton in reiner verkaufsfähiger Form auf eine billige Weise von den begleitenden Methylalkohol, noch den Allylalkohol zu isolieren. Um einen reinen aceton- und allylalkoholfreien Methylalkohol zu erhalten, sieht man sich gezwungen, einen Teil desselben zu opfern, d. h. denjenigen Teil, welcher bei dem Aceton bzw. dem Allylalkohol, behufs Abscheidung dieser Stoffe von der Hauptmenge des Methylalkohols, verbleiben muß.

Die Aceton-Methylalkoholmischung tritt bei der Herstellung des Reinmethyls als Vorlauf, die von Allylalkohol und Methylalkohol als Nachlauf auf. Vorlauf und Nachlauf bilden, den Vorschriften der verschiedenen Staaten entsprechend gemischt, den Grundstoff des Denaturierungsholzgeistes.

Hieraus schon erkennt man, daß es selten oder niemals die Aufgabe ist, aus einer gegebenen Menge Holzgeist den Methylalkohol allein zu isolieren.

In der Literatur finden sich vielfach Angaben, nach denen die Herstellung von Reinmethyl aus Rohholzgeist auf dem Wege der chemischen Zerstörung des Acetons (Behandlung mit Chlor oder Jod) oder der chemischen Bindung desselben erfolgen soll (Behandlung mit $CaCl_2$, $NaHSO_3$).

Eine derartige Methode wird in der Praxis — dies kann ich bestimmt versichern — nirgends angewandt und ist auch wohl niemals, vielleicht von den allerersten Anfängen abgesehen, angewandt worden.

Man kann das Aceton nicht zerstören, ohne einen Teil Methylalkohol mit zu beseitigen, man kann auch das Aceton nicht quantitativ binden —

und man wird kein Aceton, welches einen höheren Wert als Methylalkohol hat, zerstören, wenn man es im Denaturierungsholzgeist verwerten kann.

Trotz alledem spricht das U.-S. Departement of Agriculture, Bureau of Chemistry-Circular Nr. 36, H. W. Wiley, Chef of Bureau, in dem 1907 offiziell herausgegebenen Schriftchen „Chemical Methods for utilizing Wood“ noch ganz ernstlich von solchen Methoden, trotzdem ich schon in der ersten Auflage (1903) meiner Technologie der Holzverkohlung das Wesen der Herstellung von Reinmethyl aus Rohholzgeist genau beschrieben habe und trotzdem dem Autor der amerikanischen Schrift mein Buch bekannt war.

Alle rein chemischen Methoden scheiden bei der Herstellung von Methylalkohol aus Rohholzgeist aus.

Die fraktionierte Destillation ist es, die eine rationelle Abtrennung des Acetons und des Allylalkohols von der Hauptmenge des Methylalkohols ermöglicht.

Aceton siedet bei $56,3^{\circ}\text{C}$., Methylalkohol bei $66,5^{\circ}\text{C}$., Allylalkohol bei 97°C .

Glücklicherweise gibt es weder Aceton-Methyl-, noch Allylalkohol-Methyl-Mischungen mit konstantem Siedepunkt.

Auf diese Weise geht die Fraktionierung nach den Siedepunkten vor sich, und wenn auch die Siedepunktdifferenz zwischen Aceton und Methylalkohol keine große ist, so genügt sie doch bei Anwendung empfindlich konstruierter Kolonnenapparate, um das Aceton fast quantitativ von der Hauptmenge des Methylalkohols abzutrennen, aber nur, indem man eine nicht unbedeutende Menge Methyl bei dem Aceton beläßt. Viel leichter vollzieht sich die Abtrennung der übrigen Holzgeistbestandteile, von denen Aldehyd, Amine, Ammoniak, Methylacetat, Nitrile mit dem Aceton in den Vorlauf gehen, Allylalkohol, höhere Ketone, Kohlenwasserstoffe und „Holzöle“ aber als Nachlauf auftreten.

Während bei der periodischen Herstellung von nur Rohholzgeist aus den schwachen (10 %igen) Lösungen desselben oder aus der Calciumacetatlösung die Destillate nicht fraktioniert abgefangen werden, müssen, falls die Weiterverarbeitung des Rohholzgeistes auf Reinmethyl beabsichtigt ist, schon bei dieser ersten Destillation die acetonreichen und acetonarmen Fraktionen gesondert aufgefangen werden.

Zur sachgemäßen Sortierung der Destillate bedient sich der Destillateur einer einfachen Acetonbestimmungsmethode, welche auf der Unlöslichkeit von Aceton in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,3 beruht. In einem graduierten Schüttelapparat werden 20 ccm zu prüfender Holzgeistmischung mit 40 ccm Natronlauge übergossen, kräftig durchgeschüttelt, bis zur vollständigen Klärung beiseite gestellt und auf 15°C . abgekühlt. Man liest alsdann die oberhalb der Natronlauge abgeschiedenen Kubikzentimeter Aceton ab und findet durch Multiplikation mit 5 die in 100 ccm Destillat enthaltenen Kubikzentimeter Aceton. Das oben abge-

geschiedene Aceton ist aber keineswegs rein, sondern es enthält auch alle übrigen, in Natronlauge, 1,3 spez. Gewicht, unlöslichen Begleitprodukte, wie Methylacetat, soweit es nicht verseift wird, Acetaldehyd, soweit er nicht verharzt ist, kurz, die durch die Abschüttelung erhaltene Acetonzahl und die durch Titration nach Methode Messinger (siehe analytischen Teil) ermittelte differieren ganz bedeutend.

Immerhin genügt die schnell und von jedem Arbeiter ausführbare Methode, um letzterem als Richtungsschnur zur Verteilung der Destillate zu dienen. Diese Methode gibt einwandfreie Resultate, bis der Acetongehalt der Destillate unter 8% sinkt. Bei dieser Konzentration tritt keine deutlich sichtbare Abscheidung mehr ein, und man bedient sich dann einer chronometrischen Reaktion, basiert auf die Zeitdauer, welche zur Ausscheidung des Jodoforms nach Zusatz von Jod und Alkali nötig ist. Je nach dem Acetongehalt tritt die Jodoformreaktion mehr oder weniger schnell ein, und aus der Zeitdauer erkennt man unter Innehaltung gleicher Bedingungen nach einiger Übung unschwer den ungefähren Acetongehalt.

Gewöhnlich werden bei der ersten periodisch ausgeführten Fraktionierung der 10%igen Holzgeistlösung, falls solche nicht auf Rohholzgeist allein verarbeitet wird, drei Fraktionen abgenommen, nämlich der Vorlauf, welcher mit Wasser ohne Trübung mischbar ist, 93 Gew.-% zeigt und der anfangs bis 70% Aceton abschüttelt, und welchem das Destillat so lange zugeführt wird, bis der Durchschnittsacetongehalt ca. 20—25% beträgt; der Mittellauf, welcher gleichfalls mit Wasser ohne Trübung mischbar und ca. 97%ig ist und 1—2,5% Aceton enthält; der Nachlauf, welcher ca. 60%ig, trübe und ölig ist.

Kleinere Betriebe fangen die Destillate in Glasballons oder Fässern auf, größere dirigieren sie direkt vom Ausflußkörper des Kühlers in Reservoir, welche oberhalb der Blasen der Rektifizierapparate stehen, in denen die Weiterverarbeitung vorgenommen werden soll.

Der erstere Arbeitsmodus bedingt bedeutend mehr Arbeit und hat leicht Verluste durch Bruch von Glasballons, Überlaufen, Umfüllen bzw. Umpumpen zur Folge, bietet aber eine größere Sicherheit der Fraktionierung.

Beim direkten Arbeiten in Reservoir fallen jedwede Handarbeit und alle obengenannten Verlustquellen fort, dagegen kann es bei Unachtsamkeit des Arbeiters bzw. des Destillateurs leicht vorkommen, daß acetonreicher Vorlauf zum acetonarmen Mittellauf gelangt.

Die letztere Betriebsart bedingt — wenigstens im Anfang — gute Aufsicht und überhaupt eine gut organisierte Kontrolle.

Gewöhnlich beginnt man mit dem Faß- bzw. Ballonbetrieb und geht dann erst später, wenn sich alle Faktoren eingearbeitet haben, zum Reservoirbetrieb über, der für die Herstellung von Reinmethyl im größeren Maßstabe unerlässlich ist.

Gleichgültig, ob der eine oder der andere Weg betreten wird, so muß jeder mit einer Fraktion befüllte Behälter auf seinen Acetongehalt untersucht und das Resultat entsprechend registriert werden. Dies ist eine unerläßliche Bedingung zur Herstellung von Reinmethyl, welche nur gelingt bei guter Überwachung und einer dem Acetongehalt der Destillate angepaßten, systematischen Aufarbeitung.

Keines der bei der ersten, meist unter Zusatz von Kalkmilch ausgeführten Rektifikation des schwachen Holzgeistes erhaltenen Destillate stellt ein fertiges Handelsprodukt dar.

Der Vorlauf ist noch nicht farbbeständig, auch zu schwach im Aceton- und Allylgehalt.

Der Mittellauf enthält noch zuviel Aceton und Allylalkohol, um als Reinmethyl für z. B. die Formaldehydfabrikation zu dienen, und der Nachlauf befindet sich in einer viel zu starken Verdünnung, um irgendwie verwandt werden zu können.

Sobald nun das Reservoir mit acetonreichen Vorläufen der ersten Rektifikation (oder aus anderen Operationen stammend) gefüllt ist, wird der Inhalt analysiert und dann einer Blase eines Kolonnenapparates, ähnlich demjenigen für die Rektifikation schwachen Holzgeistes, am besten durch eigenes Gefälle, zugeführt.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Rektifikation von Holzgeist wesentlich besser vor sich geht, und unter Aufwand eines wesentlich geringeren Dampfquantums, wenn man den konzentrierten Vorlauf, welcher meist ca. 93 Gew.-% hat, nicht unverdünnt rektifiziert, sondern nachdem derselbe auf 40—50 % Holzgeistgehalt verdünnt ist.

Diese Verdünnung nimmt man gewöhnlich in der Blase des Rektifizierapparates selbst vor.

Da der Vorlauf Amine, Ammoniak und andere Körper basischer Natur enthält, so werden dieselben vor der Rektifikation durch Zusatz einer entsprechenden Menge Mineralsäure, die auch auf die Beständigkeit der Destillatfarbe Einfluß hat, neutralisiert.

Dann wird in genau derselben Weise rektifiziert, wie dies oben beschrieben ist.

Die zuerst übergehenden, acetonreichen Destillate, welche ca. 50 % der Einfüllung ausmachen, werden auf die Reservoirs für deutschen oder österreich-ungarischen Denaturierungsholzgeist geleitet und sind nach Zumischung einer entsprechenden Menge allylhaltigen Nachlaufes bzw. Acetonöle und nach der analytischen Kontrolle versandfertig.

Die darauffolgenden Fraktionen — schon acetonärmer — können, wie sie sind, als englischer Denaturierungsholzgeist verwertet werden — oder sie kommen in die nächste Operation gleicher Natur zurück.

Der Acetongehalt ist inzwischen so weit zurückgegangen, daß die nächste Fraktion nur noch 2 % enthält. Diese Fraktion kommt in ein

besonderes Reservoir für Destillate mit 1—2 % Aceton. Schließlich folgt eine Fraktion mit weniger als 1 % Aceton, welche man mit in den bei der ersten Fraktionierung der 10 %igen Holzgeistlösung enthaltenen Mittellauf (Acetongehalt 1—2,5 %) zulaufen lassen kann. Allylhaltige schwache Nachläufe bilden den Schluß dieser zweiten Rektifikation.

Die dritte Operation wird ausgeführt mit dem bei der ersten Fraktionierung erhaltenen Mittellauf (bis 2,5 % Aceton), welchem man noch von anderen Operationen erhaltene Destillate mit entsprechendem Acetongehalt zumischt, und dem man abermals vor der Rektifikation verdünnt. Behufs Verseifung noch vorhandenen Methylacetates und Zerstörung von Aldehyden usw. setzt man noch geringe Mengen Ätznatronlauge zu.

Die stark acetonhaltigen Vorläufe dieser Operation kommen mit zu den entsprechenden der ersten Operation (d. h. die der 10 %igen Holzgeistlösung), die nachfolgenden Destillate mit 2 % Aceton in das entsprechende Reservoir und die Hauptmenge des Destillates, welche 0,4 % Aceton oder noch weniger zeigt, gleichfalls in einen besonderen Behälter.

Diese Fraktion (unter 0,4 % Aceton) ergibt dann bei der nunmehr vierten Rektifikationsoperation als Mittellauf den reinen Methylalkohol mit einem Acetongehalt von weniger als 0,1 %.

Der Fraktion mit nicht mehr als 0,1 % Acetongehalt gehen solche voraus, welche 2 % und mehr Aceton aufweisen, und die wiederum in die entsprechenden Reservoirs behufs Rückkehr in den Betrieb geleitet werden.

Die von den einzelnen Operationen stammenden, allylalkoholhaltigen, schwachen Nachläufe werden gleichfalls in einem Reservoir vereinigt, darin behufs Abscheidung der Holzöle stark verdünnt, die letzteren alsdann mechanisch abgetrennt und die wässrige, ölfreie Lösung der Rektifikation unterworfen. Dabei werden als Vorläufe noch einige für die Methylherzeugung brauchbare Fraktionen erhalten. Der Rest, welcher stark allylhaltig ist, wird dem Denaturierungsholzgeist, so weit, wie es die amtlichen Vorschriften erlauben, zugesetzt.

Es werden also sämtliche Destillate, je nach ihrem Acetongehalt, auf Reservoirs verteilt, deren Inhalt einem bestimmten Acetongehalt entspricht.

Eine jede Rektifikation liefert teils handelsfertige Waren (Denaturierungsholzgeist, Reilmethyl für Formaldehydfabrikation, Reilmethyl für Anilinfarbenfabrikation mit 0,03—0,5 % Aceton, Reilmethyl für Parfümerie, 0,01 % Aceton), teils Halbfabrikate, die wiederum rektifiziert werden müssen, um so stufenweise zum Reilmethyl zu werden.

Der Weg, den diese periodische fraktionierte Destillation des Rohholzgeistes bis zur Erlangung von Reilmethyl zurücklegen muß, ist ein längerer. Man begreift, daß das Ziel nicht ohne genaue analytische Kontrolle erreicht werden kann.

Die Materialverluste, welche diese wiederholte Rektifikation unvermeidlich bedingt, der große Verbrauch an Dampf und Kühlwasser, welchen

das wiederholte Aufkochen der verdünnten Holzgeistmengen mit sich bringt, die hohen Anlagekosten und der bedeutende Raumbedarf einer solchen, sich aus vielen großen Kolonnenapparaten mit allen ihren Organen aus Kupfer zusammensetzenden Anlage bedingte es, daß man schon lange nach anderen Methoden der Rohholzgeistrektifikation gefahndet hat.

Die kontinuierliche Rektifikation hat auch hier in den letzten Jahren Wandel geschaffen.

Weiter vorn sahen wir, daß es schon gelingt, aus der nur 3^o/₁₀igen und noch Calciumacetat enthaltenden Holzgeistlösung den Holzgeist in konzentrierter Form durch eine einzige, kontinuierliche Rektifikation abzuscheiden und außerdem noch kontinuierlich die Nachlaufprodukte — d. s. die Holzöle — abzutrennen.

Ein Apparat dieser Art trennt also einmal Holzgeist und Holzöle von begleitendem Wasser, welches den beiden ersteren gegenüber als Nachlaufprodukt auftritt und sich infolgedessen am tiefsten Punkt der unteren Kolonne sammelt, und weiter wird das Holzöl vom Holzgeist getrennt, weil es diesem gegenüber die Rolle des Nachlaufes spielt und sich deshalb in den unteren Partien der oberen Kolonne aufhält, um von hier entnommen zu werden. Der Holzgeist fungiert dem Wasser und dem Holzöl gegenüber als Vorlauf und ist deshalb im höchsten Punkt des Kolonnenapparates zu suchen.

Da nun wiederum das Aceton, der Aldehyd, das Methylacetat und die anderen in den ersten Fraktionen enthaltenen Produkte dem Methylalkohol gegenüber die Rolle des Vorlaufes einnehmen, so leuchtet ein, daß bei entsprechender Kombination von mehreren mit- und zueinander arbeitenden, kontinuierlich betriebenen Kolonnen auch eine kontinuierliche Isolierung von Methylalkohol aus Rohholzgeist in einer einzigen Operation und eine die einen Chemiker fast völlig beschäftigende analytische Kontrolle der Fraktionen recht gut denkbar ist.

Die Idee einer solchen, kontinuierlichen Rektifikation eines Rohproduktes zu einem Feinprodukt unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte ist nicht neu, denn die Spiritusindustrie hat dieses Problem nach vielen vergeblichen Versuchen längst gelöst, und man stellt heutzutage große Mengen Feinsprit in kontinuierlichen Apparaten, selbst schon aus der Maische, her.

Wie die Spiritusindustrie die Meisterin für die periodisch wirkenden Rektifizierapparate der Holzverkohlungsindustrie (und auch anderer Industrien) war, so sind auch die ersten Versuche der kontinuierlichen Herstellung von Reinmethyl aus Rohholzgeist durch eine einzige Rektifikation gleichfalls mit Spiritusapparaten gemacht worden — allein mit einem negativen Erfolg. Die Lieferanten dieser Apparate waren nicht imstande, Reinmethyl damit herzustellen, und es bedurfte erst jahrelanger Versuche der Apparate Eigentümer, die als Fachleute besser mit der Fraktionierung

des ihnen in seinem Verhalten bekannten Holzgeistes bekannt waren, jahrelangen Hin- und Herprobierens, vieler Umänderungen der Apparate, um sie der speziellen Aufgabe der Methylherstellung aus Rohholzgeist auf kontinuierlichem Wege anzupassen.

Heute muß das Problem ohne allen Zweifel als gelöst gelten.

Zur Durchführung des Verfahrens der kontinuierlichen Rektifikation von Rohholzgeist behufs Herstellung von Reinmethyl und Denaturierungsholzgeist wird der Rohholzgeist in einem Reservoir verdünnt und alsdann einem im Unterteil mit direktem Dampf geheizten Kolonnenapparat zugeführt. In diesem wird der Holzgeist nur vom Wasser abgetrennt und ihm gleichzeitig etwa vorhandene basische Bestandteile, sowie die Ester entzogen. Die in die zweite Kolonne eintretenden Holzgeistdämpfe durchstreichen dieselbe, von Boden zu Boden strömend, durch die Wirkung des Rückflußkühlers wiederholt kondensiert und dann wieder verdampft werdend, von unten nach oben, wobei sich die Böden der Kolonne mit Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt füllen.

Die unteren Böden enthalten die schwerer siedenden Bestandteile, nämlich ein Gemisch von Methylalkohol, Wasser, Allylalkohol und Holzölen, die oberen Böden dagegen die leicht siedenden Bestandteile, speziell ein Gemisch von Acetaldehyd, Aceton, Methylacetat, Methylalkohol und Wasser. In der Mittellage der ersten Verstärkungskolonne sammelt sich naturgemäß der bereits von der Hauptmenge der Nachläufe und Vorläufe befreite Mittellauf, d. i. ein schon sehr acetonarmer Methylalkohol.

Würde man diese 3 Produkte nicht ständig von diesen Ansammelstellen abführen, so ist es klar, daß bei konstanter Zufuhr von Rohholzgeist zur ersten Entgeistungskolonne die getrennte, dem Siedepunkt folgende Ansammlung von Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf in verschiedenen Höhenlagen der ersten Konzentrationskolonne auf die Dauer nicht durchgeführt werden könnte, da die Nachlaufzone dann allmählich in die Mittellaufzone, und diese wiederum in die Vorlaufzone aufrücken würde. Deshalb besitzt diese Kolonne drei Kühler:

- einen unteren, welcher die Nachläufe kondensiert und abführt,
- einen mittleren, welcher den Mittellauf kondensiert und zur weiteren Verarbeitung nach einer zweiten Rektifikationskolonne führt,
- einen oberen, welcher die Vorläufe (Denaturierungsholzgeist) kondensiert und abführt.

Es ist weiter einleuchtend, daß die Summe der durch diese Kühler kondensierten und in der Zeiteinheit ausgeschiedenen Holzgeistbestandteile nicht größer sein darf als diejenige, welche in die erste Entgeistungskolonne eintritt.

Der kondensierte Denaturierungsholzgeist bedarf nur noch der entsprechenden Zumischung der durch eine besondere periodische Rektifikation konzentrierten Nachläufe bzw. Acetonöle, um versandbereit zu sein.

Der Mittellauf, welcher, wie oben schon erwähnt, sehr acetonarm ist, wird in einer zweiten Rektifikationskolonne unter Zuführung von Dampf nochmals von Aceton befreit, und das Acetondestillat mit in die Acetonzone der ersten Kolonne eingeführt. Der nun fast vollkommen von Aceton befreite, durch die Dampfzufuhr verdünnte Methylalkohol gelangt in eine zweite Entgeistungskolonne, in welcher sich nochmals genau derselbe Prozeß abspielt, wie vorher in der ersten Kolonne gleicher Gattung, nur mit dem Unterschied, daß letzterer ein sehr unreiner Methylalkohol (Rohholzgeist) zugeführt wird, während in die Schwesterkolonne schon ein fast reiner Methylalkohol gelangt, dem aber immer noch Spuren Vorlauf (Aceton) und Nachlauf (Allylalkohol, Holzöle) anhaften.

Die zweite Entgeistungskolonne hat also nur die Aufgabe, die drei Bestandteile: Aceton, Methylalkohol, Allylalkohol usw. nebst einer entsprechenden Menge Wasser in Dampfform nach einer dritten Rektifikationskolonne zu transportieren, da nur die Dampfform eine Zonenbildung zuläßt, die in bezug auf ihre Höhenlage innerhalb der Kolonne dem Siedepunkt der Produkte umgekehrt proportional ist.

Die dritte Rektifikationskolonne scheidet also die zuströmenden Dämpfe (geringe Menge Aceton, Methylalkohol, Allylalkohol, Wasser) derart ab, daß das Wasser auf den untersten Böden kondensiert und, weil noch methylhaltig, wieder zur Entgeistungskolonne zurückgeführt wird, daß die Nachläufe sich in einer Zone, unmittelbar über der des Wassers, ansammeln und von hier ausgeschieden werden, daß endlich aus den oberen Böden als Mittellauf der fertige, acetonfreie und alle sonstigen Proben haltende Methylalkohol entnommen wird und aus dem allerobersten noch geringe Reste Aceton, die in die Acetonzone der vorhergehenden Kolonne gelangen.

Damit ist der in die erste Entgeistungskolonne kontinuierlich einfließende Rohholzgeist auf seinem Wege durch die vier nachfolgenden Kolonnen völlig zerlegt in

Denaturierungsholzgeist,
Nachläufe,

chemisch reinen, acetonfreien Methylalkohol mit $0,03-0,10\%$ Aceton.

Wenn sich dieser Arbeitsgang naturgemäß auch noch modifizieren und vereinfachen läßt, so scheint es doch auf dem ersten Blick, als ob der Betrieb mit einem solchen Apparat, bei welchem die Änderung eines einzigen Faktors sofort Konsequenzen bei allen anderen Organen hervorruft, kein leichter und angenehmer ist.

Für den Anfang, also bis zu dem Zeitpunkt des „Eingearbeitetseins“ trifft dies allerdings zu, zumal bei Apparaten kleinerer Dimensionen. Später aber bietet weder die Inbetriebsetzung, noch die Aufrechterhaltung eines normalen Betriebes Schwierigkeiten.

Regelmäßige Zufuhr des Rohholzgeistes, ferner ein Rohholzgeist von gleicher Zusammensetzung, Unterhaltung eines gleichmäßigen Dampfdruckes

im Dampfkessel, Anwendung von Präzisionsdampfregulatoren für die mit direktem Dampf beheizten Kolonnen, konstantes Niveau des Kühlwassers bei möglichst gleicher Temperatur und geringer Härte sind unerläßliche Bedingungen für den normalen Gang eines kontinuierlich arbeitenden Kolonnenapparates.

Die Vorteile dieser Apparategattung, welche in der geringen Anzahl von Bedienungsmannschaft, in dem geringen Dampf- und Kühlwasserverbrauch, geringeren Verlusten, in geringem Raumbedarf und in vorzüglicher Abtrennung und Reinheit des Produktes bestehen, gegenüber den periodischen Apparaten, kommen nur für größere Leistungen zur Geltung.

Doch empfiehlt sich, auch für kleinere Leistungen die erste Rektifikation des Rohholzgeistes kontinuierlich auszuführen, weil schon der zuerst erhaltene Mittellauf genügend acetonfrei ist, um direkt Reinmethyl mit Hilfe einer folgenden, periodischen Rektifikation zu geben.

Was nun die Ausbeuten anbelangt, so sind dieselben durch Zahlen in allgemein gültiger Form nicht anzugeben, denn man ist vollkommen von der Beschaffenheit des Rohholzgeistes, spez. seinem Aceton- und Ölgehalte, abhängig.

Steht Denaturierungsholzgeist hoch im Preise, so wird man den Acetongehalt desselben auf das zulässige Minimum einstellen, um möglichst viel davon verkaufen zu können. Dementsprechend muß die Ausbeute an Reinmethyl sinken.

Im umgekehrten Fall sucht man den Acetongehalt des Denaturierungsholzgeistes auf das zulässige Maximum zu bringen, um möglichst wenig Methylalkohol beim Denaturierungsholzgeist zu lassen, die Methylalkohol- ausbeute steigert sich.

Im allgemeinen kann man bei der Verarbeitung des Rohholzgeistes bis auf Denaturierungsholzgeist und Reinmethyl, je nach dem Gehalt des Rohmaterials an Holzölen, Aminen, NH_3 und Aldehyden usw., welche entweder wertlose Produkte ergeben oder zerstört werden, einen Verlust von 5—10 % rechnen, bezogen auf 100 kg Holzgeist von 100 %.

Oben wurde die Zusammensetzung von handelsüblichem Rohholzgeist angenommen zu:

- 13,0 % Aceton,
- 53,0 „ Methylalkohol,
- 7,5 „ Aldehyd, Methylacétat, Allylalkohol, Ketone usw.,
- 26,5 „ Wasser.

Wird nun ein Verlust von 10 % und ferner die Erzeugung von Denaturierungsholzgeist mit 25 % Aceton angenommen, so würden aus 100 kg Holzgeist obiger Zusammensetzung

48 kg Denaturierungsholzgeist und
23 „ Reinmethyl

zu erhalten sein oder aus 100 kg Rohholzgeist von 100 %
 65 kg Denaturierungsholzgeist und
 31 „ Reinmethyl.

Konzentriert man dagegen den Acetongehalt im Denaturierungsholzgeist bis z. B. 40 % Aceton, so wird das Ausbeuteverhältnis ein durchaus anderes. Dies zeigt, daß Ausbeuten von allgemeiner Gültigkeit nicht anzugeben sind.

III. Herstellung des essigsauen Kalkes aus den wässerigen Lösungen.

Je nach dem zur Entteerung des Holzessigs zur Anwendung kommenden Verfahren und der damit zusammenhängenden Art und Weise der Neutralisation des entteerten Holzessigs mit Kalkmilch werden Kalkacetatlösungen von verschiedener Konzentration erhalten, deren Trockengehalt bei Aufarbeitung von Hartholzessig 10—12 % (bei dem mit A, C, D bezeichneten Verfahren, siehe S. 169, 178, 185) und 25 % (bei dem mit B bezeichneten Verfahren, siehe S. 172) beträgt.

Die Löslichkeit des essigsauen Kalkes in heißem und kaltem Wasser differiert nicht sehr, und deshalb ist seine Gewinnung auf dem Wege des Eindampfens und der Kristallisation rationell nicht ausführbar.

Um also das essigsaurer Calcium aus seiner wässerigen Lösung zu gewinnen, müssen ähnliche Wege eingeschlagen werden, wie solche bei der Gewinnung des Kochsalzes aus Sole in Anwendung kommen, d. h. an Stelle der Eindampfung bis zur Kristallisation tritt das Eindampfen bis zur Trockene.

Die Löslichkeitsgrenze des sog. grauen, essigsauen Kalkes in Wasser dürfte bei 40 % Trockengehalt der heißen Lösung liegen. Überschreitet man diese Konzentration, so beginnt sofort — ganz ähnlich wie bei Kochsalz — die Ausscheidung von Calciumacetatkrystallen, und konzentriert man nur noch um ein geringes weiter, so erstarrt die konzentrierte Lösung zu einem dicken Kristallbrei, dessen völlige Eintrocknung in dicken Schichten ganz unmöglich ist. Man hat nun versucht, den Kristallbrei, der etwas über 40 % Calciumacetat enthält, durch Zentrifugieren noch weiter zu konzentrieren. Allein die beim Zentrifugieren ablaufende Lauge ist wegen der geringen Unterschiede in der Löslichkeit des essigsauen Kalkes in kaltem und heißem Wasser nur um wenige Prozente acetatärmer als das in der Zentrifuge verbleibende Kristallmagma, wodurch sich das in bezug auf Kraftverbrauch nicht gerade billig stellende Zentrifugieren als mehr oder weniger nutzlos erweist, jedenfalls nicht nutzbringend im Verhältnis zu den angewandten Kosten für Arbeit, Amortisation und Kraftverbrauch.

Um von dem Kristallbrei zum fertigen, grauen, essigsauen Kalk von 80 % zu gelangen, gibt es nur einen Weg, der in dem völligen Austrocknen des Kristallbreies besteht.

Zu diesem Zwecke wird derselbe in relativ dünnen Schichten auf Heizflächen ausgebreitet und bis zur Erlangung völliger Trockenheit — beim Zerdrücken zwischen den Fingern müssen kleine Stückchen sofort in Pulver zerfallen — wiederholt umgeschaufelt, d. h. der Kristallbrei wird gedarrt.

Früher glaubte man, diesen Darrprozeß oder vielmehr das Fertigtrocknen bei recht hohen Temperaturen ausführen zu müssen, um gleichzeitig für ein Verdampfen des im essigsauren Kalk enthaltenen „Empyreumas“ zu sorgen.

Es wurde bereits ausgeführt, daß im essigsauren Kalk flüchtige, ungebundene „empyreumatische“ Stoffe überhaupt nicht enthalten sind, daß vielmehr die darin enthaltenen, organischen Produkte der Hauptsache nach als an Kalk gebundene „Aldehydharze“ anzusehen sind, die durch Einwirkung von Kalk oder auch Kalkacetat auf die im Holzessig bzw. im Rohholzgeist vorhandenen aldehydartigen Körper (Formaldehyd, Acetaldehyd) und Phenole während des Neutralisationsprozesses und der darauf folgenden Entgeistungsoperation entstanden sind.

Außerdem enthält der essigsaure Kalk noch gewisse Mengen von verschiedenartigen, gleichfalls an Kalk gebundenen Phenolen. Alle diese Produkte sind aber durch ein Erhitzen des essigsauren Kalkes nicht zu entfernen, jedenfalls nicht, ohne gleichzeitig eine partielle Abspaltung von leicht flüchtigem Aceton aus dem Kalkacetat herbeizuführen, wobei dasselbe in Calciumkarbonat übergeht und dadurch Verluste entstehen.

Erhitzt man den essigsauren Kalk nur bis auf 150°C ., so kann man schon Säureverluste deutlich nachweisen, die wahrscheinlich dadurch entstehen, daß die im Kalkacetat enthaltenen, homologen Kalksalze der Propion- und Buttersäure bereits in die Ketonbildung eintreten.

Um Verluste an dem wertvollen Material zu vermeiden, kann der Trockenprozeß nur bei Temperaturen zu Ende geführt werden, die — gemessen im Trockengut — $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$. nicht wesentlich übersteigen.

Das Fertigtrocknen ist also durchaus kein „Röstprozeß“ zur Entfernung flüchtiger, organischer Produkte, wie man früher annahm oder auch jetzt noch manchmal annimmt, sondern lediglich ein bei relativ niedriger Temperatur ausgeführter Trockenprozeß, dazu bestimmt, das Wasser so weit zu verdampfen, daß die verbleibende, trockene Masse nur noch ca. $8\text{--}10\%$ enthält.

Versucht man auch noch, diese $8\text{--}10\%$ Wasser durch Erhöhung der Trockentemperatur zu entfernen, dann tritt schon Ketonbildung und damit Verlust an Material ein.

Außer den bereits erwähnten Eigenschaften besitzt die Lösung des grauen, essigsauren Kalkes noch eine weitere, die darin besteht, daß sich beim Eindampfen teeartige oder auch harzähnliche Massen auf der Oberfläche bilden, nicht in großer, aber doch in solcher Menge, daß deren Ab-

schöpfung mittels eines Schöpflöffels die Qualität des fertigen Kalkacetats erhöht. Auch diese Massen bilden sich der Hauptmenge nach erst während des Kochprozesses, sei es, daß durch den Einfluß der atm. Kohlensäure phenolartige Körper (Brenzcatechin) aus ihrer Kalkverbindung freigemacht und dann durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart des freien Ätzkalkes oder auch des Kalkacetates verharzt werden, sei es, daß sich Aldehydharze aus vorhandenen Aldehyden oder anderen sich ähnlich verhaltenden Körpern bei der Kochtemperatur durch die lange Einwirkungsdauer von CaO oder Kalkacetat bilden.

Auf alle Fälle entfernt man diese Massen, soweit dies der Prozeß zuläßt, und hat dann die Chance, das Produkt noch acetatreicher zu erhalten.

Nachdem die Eigenschaften der Kalkacetatlösung und des Kalkacetates selbst durch vorstehende Zeilen eine genügende Beleuchtung gefunden haben, sollen nun die praktischen Eintrocknungsmethoden besprochen werden.

Zunächst muß die Calciumacetatlösung, gleichgültig, nach welchem Verfahren sie erhalten wurde, bis auf die Breikonsistenz, also bis auf Kalkacetat, mit ca. 60 % Wasser und 40 % Graukalk (essigsaurer Kalk von 80 %) verdampft werden.

Früher wurde diese Verdampfung vielfach in mit direktem Feuer geheizten Pfannen aus Gußeisen oder Schmiedeeisen vorgenommen.

Da nun die Kalkacetatlösung immer etwas freien Kalk, auch $CaCO_3$, enthält, die durch die Gegenwart von Kalkacetat mit in Lösung gehalten werden, so bleibt es nicht aus, daß sich diese Begleitprodukte bei vorschreitender Konzentration ausscheiden und in Form eines ziemlich festen Kesselsteins auf dem Boden der Pfanne festbrennen, wodurch der Wärmedurchgang erheblich erschwert wird. Zur Aufrechterhaltung einer regelmäßigen Verdampfung muß dann die Temperatur der Feuergase erhöht werden, denn der Wärmedurchgang ist proportional der Temperaturdifferenz und dem Wärmetransmissionskoeffizienten. Sinkt dieser, so muß notwendigerweise die Temperaturdifferenz, also die Temperatur der Feuergase erhöht werden, soll die Verdampfung konstant bleiben.

Dadurch kann es aber leicht vorkommen, daß der auf dem Boden haftende Kesselstein, welcher stets mehr oder weniger mit Kalkacetat durchsetzt ist, überhitzt wird und in die Ketonbildung unter Hinterlassung von $CaCO_3$ eintritt, Verluste an Acetat bedingend.

Direkt befeuerte Pfannen findet man deshalb nur noch in kleinen und primitiv eingerichteten Anlagen, abgesehen von den amerikanischen und kanadischen Anlagen, die derartige Pfannen — beheizt mit den weniger gefährlichen Rauchgasen der Retortenfeuerungen, deren Temperatur ca. 400 ° C. kaum übersteigen dürfte, immer noch vielfach in Anwendung.

Die hierzu verwandten Pfannen sind meist aus Schmiedeeisen gebaut und stellen ihrer Form nach flache, rechteckige Kästen dar.

In Anbetracht des geringen Wärmetransmissionskoeffizienten zwischen Flüssigkeiten und Feuergasen, der bei der leicht inkrustierenden Kalkacetatlösung nicht größer als 15 Kal. (d. h. pro 1 qm 1° Temperaturdifferenz, und pro Stunde gehen von den Feuergasen in die Calciumacetatlösung 15 Kal. über) ist, und in Anbetracht der relativ geringen Temperaturdifferenz zwischen der siedenden Calciumacetatlösung und der mit 400° C. im Maximum eintretenden, mit 300° C. (zur Vermeidung von Zugschwierigkeiten des Schornsteins) austretenden Rauchgase kann man mit 1 qm Pfannenfläche nur ca. $250 \cdot 15 = 3750$ Kal. übertragen oder ca. $\frac{3750}{530} =$ ca. 7 kg Wasser verdampfen gegen erfahrungsgemäß mindestens 30–35 kg in mit gespannten Dampf geheizten Pfannen.

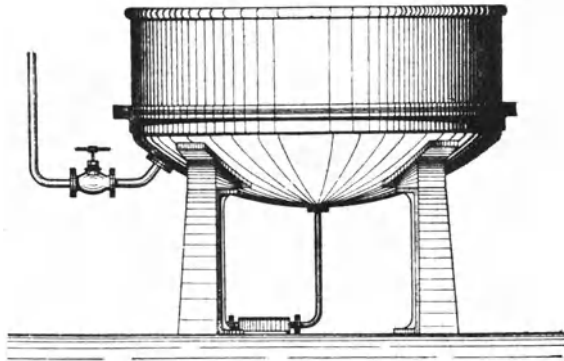


Fig. 35. Kupferne, runde und offene Eindampfpfanne für Calciumacetatlösungen.

Man sieht, daß mit direktem Feuer oder mit Feuergasen geheizte Pfannen keine modernen Eindampfapparate in allgemeiner Beziehung und noch weniger im speziellen Falle für die Acetatlösung darstellen.

Der zumeist gebrauchte Apparat zur Eindampfung von Calciumacetatlösungen ist durch Fig. 35 wiedergegeben. Derselbe besteht aus einem ca. 2000 mm im Durchmesser habenden, kupfernen, gewölbten Boden, auf welchem eine kupferne Zarge aufgeschraubt ist. Der kupferne Boden ist von einem schmiedeeisernen Boden umgeben. Der dadurch zwischen kupfernem und eisernem Boden gebildete Raum, der Doppelboden, dient zur Zuführung des Heizdampfes zum inneren, die Wärme an die einzudampfende Calciumacetatlösung abgebenden Kupferboden. Kupferboden und Eisenboden werden häufig zur Schaffung größerer Widerstandsfähigkeit gegen den Dampfdruck, der 3–4 Atm. beträgt, durch Stehbolzen miteinander verbunden. Ein Dampfzuleitungsventil, Sicherheitsventil und ein Kondenswasserableiter bilden die sonstigen Ausrüstungsgegenstände einer derartigen Pfanne.

Man wählt meist Kupfer als Baumaterial, weil sich das auf der Heizfläche festbrennende Acetat von Kupfer wesentlich leichter als von Eisen entfernen läßt, und weil ferner die Farbe des in einer kupfernen Pfanne erzeugten Kalkacetates heller ausfällt als in einer solchen aus Eisen.

In den Werken der Vereinigten Staaten und in Kanada verwendet man durch Doppelboden geheizte Pfannen, ganz aus Schmiedeeisen, und gibt denselben die flache, kastenartige Form, wie in Fig. 36 dargestellt.

Was nun den Vorzug der einen oder der anderen Form anbelangt, so unterliegt es keinem Zweifel, daß die Konstruktion nach Fig. 36 durch

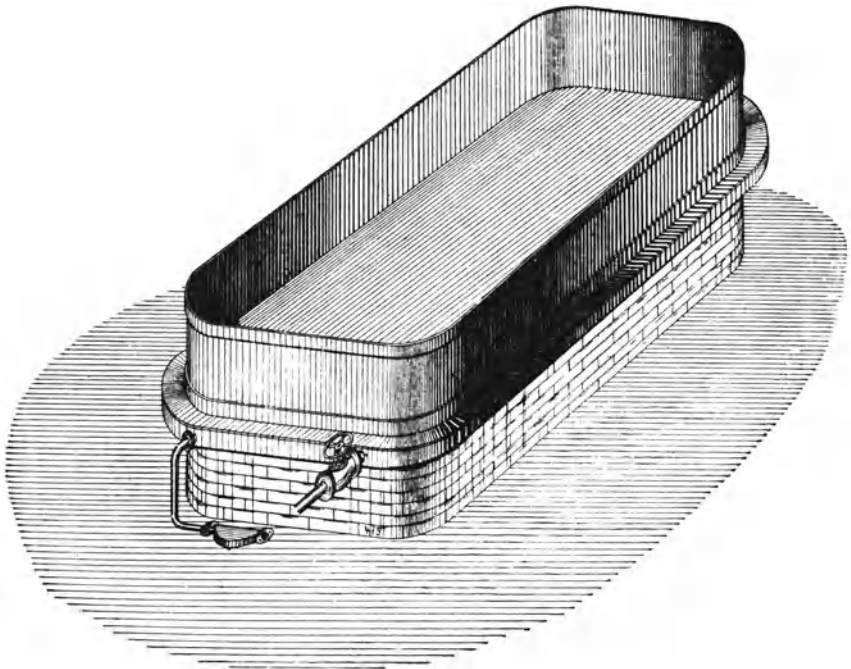


Fig. 36. Eiserner, flache und offene Eindampfmaschine für Acetatlösungen.

das Baumaterial (Eisen) wesentlich billiger sein muß als diejenige nach Fig. 35, bei welcher Kupfer als Baumaterial vorherrscht.

Kleinere Anlagen werden sich wahrscheinlich zu der letzteren mehr hingezogen fühlen, größere zu der Kastenform.

Je nach dem zur Entteerung des Holzeßigs angewendeten Verfahren erhält man Calciumacetatlösungen mit 12—25 % Trockengehalt an Calciumacetat.

Während nun die letzteren Laugen meistens direkt auf Brei eingedampft werden, wendet man für die 12 % igen Lösungen oder in noch höherem Grade für Lösungen unter 12 % besondere Verdampfungsapparate

an, die mit Abdampf zu heizen sind und bedeutende Dampfersparnisse ergeben.

Aus diesem Grunde werden solch schwache Acetatlösungen vor dem Einfließenlassen in die offenen Verdampfpfannen (altes System) oder vor dem Aufgeben auf die rotierenden „Dünnschichteintrockner“ (neues System) möglichst konzentriert, und zwar in geschlossenen Verdampfapparaten, die eine mehrfache Ausnutzung der in den bei der Verdampfung entweichenden Wasserdämpfen enthaltenen, latenten Wärme gestatten.

Weiter oben wurde schon das Verhalten der Calciumacetatlösung beim Eindampfen besprochen und gezeigt, daß schon bei einem Trockengehalt der heißen Lösung von 40 % leicht Ausscheidungen von Kalkacetatkristalldrüsen auftreten.

Geschlossene Verdampfkörper sind deshalb nur anzuwenden, um schwache Calciumacetatlösungen bis auf maximal 35 % Trockengehalt einzudampfen.

Das Eindampfen von Calciumacetatlösung in geschlossenen, die wiederholte Ausnutzung von latenten Wärmequellen erlaubenden Apparaten ist zuerst von dem Verfasser (D. R.-P. 193382) in die Holzverkohlungsindustrie eingeführt.

Diese Apparate sind darauf basiert, daß die zu verdampfende Calciumacetatlösung in zwei oder mehr Teilportionen zerlegt wird, die in ebensoviel einzelne Verdampfkörper zur Verteilung kommen (siehe auch S. 178).

Die Verdampfkörper bestehen gewöhnlich aus schmiedeeisernen Zylindern, welche in ihrem unteren Teil eine aus stehenden Heizrohren, die zwischen 2 Platten eingewalzt sind, gebildete Heizkammer (siehe Fig. 37) tragen. Die einzudampfende Lösung befindet sich innerhalb, oberhalb und unterhalb der Heizrohre, das Heizmittel dagegen (gespannter Dampf, Abdampf, Heizgase) zirkuliert um die Rohre. Es kommt nun darauf an, zwischen Heizmittel und der einzudampfenden Lösung eine gewisse Temperaturdifferenz zu schaffen, damit eine Wärmeübertragung vom Heizmittel zur Lösung überhaupt möglich wird.

Diese Temperaturdifferenz wird bei Verwendung von Dampf als Heizmittel immer dadurch erreicht, daß man innerhalb und außerhalb der Heizkammer verschiedenen Druck unterhält.

Will man z. B. mit Abdampf, der eine Minimaltemperatur von ca. 100° C. hat, Acetatlösungen, welche beim Einengen Dampf von gleicher Temperatur entwickeln, verdampfen, so würde dies unmöglich sein, wenn man nicht innerhalb des Verdampfers eine bestimmte Luftleere erzeugte. Dadurch wird der Siedepunkt der Acetatlösung so weit erniedrigt, daß ein genügendes Temperaturgefälle zwischen Abdampf und Acetatlösung entsteht; man kann dann die Acetatlösung fast kostenlos — die Erzeugung

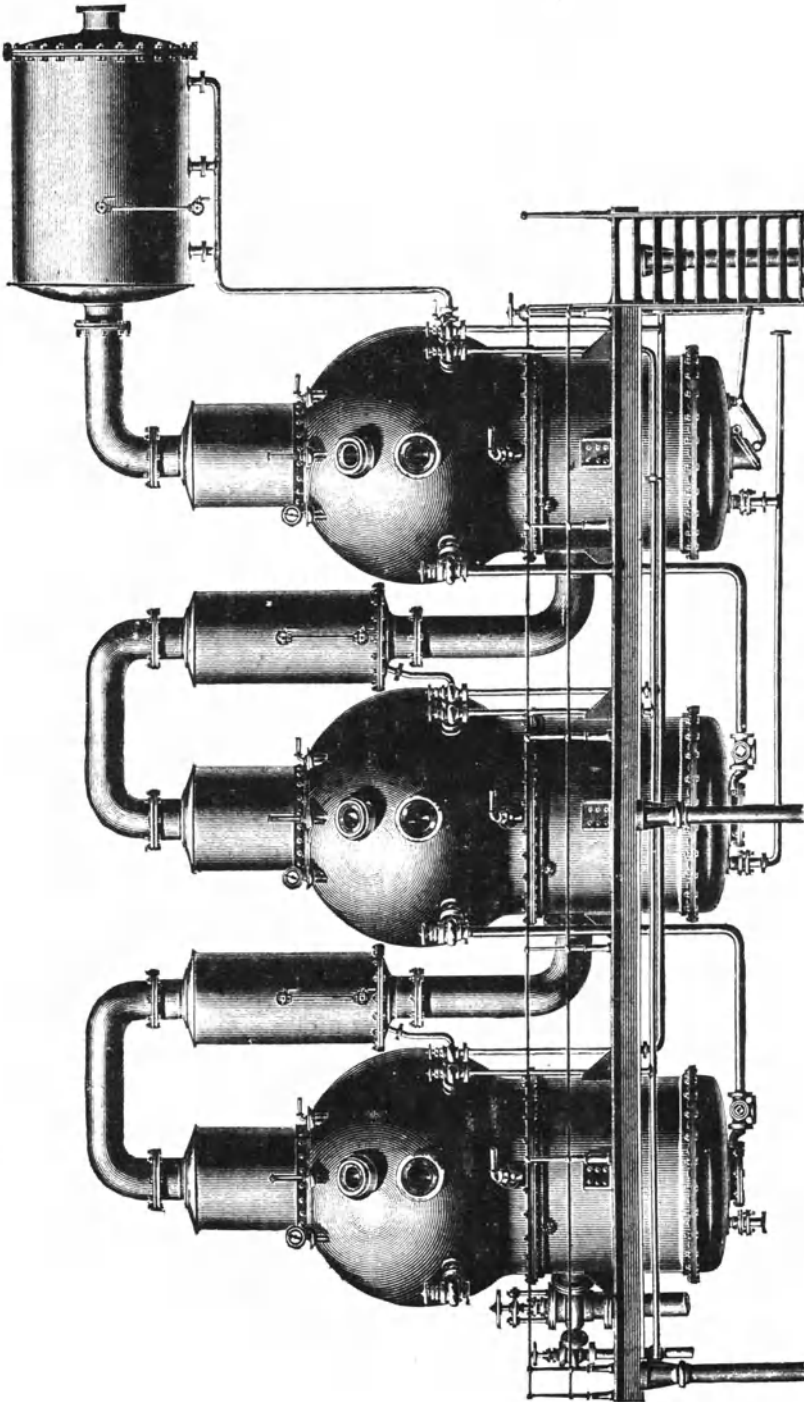


Fig. 37. Geschlossener Verdampfapparat zum kontinuierlichen Eindampfen von Acetalösungen mittels Abdampfes oder anderer kostenlosen Wasserquellen.

von Luftleere mittels einer Luftpumpe beansprucht nur wenig Kraft bezw. Dampf — eindampfen.

Zur Erzeugung der erforderlichen Luftleere im Innern des Apparates wird der Dom desselben in der einfachsten Ausführung mit einer sog. Naßluftpumpe verbunden, welche in einem besonderen Gehäuse die Kondensation der aus dem Verdampfer entweichenden Wasserdämpfe durch Einspritzen von kaltem Wasser ausführt, gleichzeitig das Kondensat abführt und die mit den Wasserdämpfen stets eintretenden Luftmengen entfernt.

Ein solcher Apparat erlaubt die totale Ausnutzung von Abdampf und bildet daher einen Dampfersparer allerersten Ranges für alle Anlagen, welche über gewisse Mengen sonst nicht verwandten Abdampfes verfügen, z. B. die mit Hochöfen verbundenen Holzverkohlungsanlagen, die mit Essigsäurefabrikation vereinigten usw.

Statt einer Naßluftpumpe wendet man bei größeren Apparaten entweder besondere Oberflächenkühler oder auch sog. Einspritzkondensatoren an. Die ersteren stellen normale Kühler dar, d. h. der Wärmeaustausch zwischen den niederschlagenden Dämpfen und dem Kühlwasser findet durch Metallwände statt. Bei den Einspritzkondensatoren geschieht der Wärmeaustausch zwischen Wasserdampf und Kühlwasser direkt, indem die Dämpfe in einen Zylinder strömen, in welchem ihnen auf irgend eine Weise Kühlwasser entgegenrieselt.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene Kondensat muß bei Apparaten, die unter Vakuum arbeiten, entweder durch Wechselvorlagen oder durch eine besondere Pumpe oder endlich und am besten auf die Weise abgeleitet werden, daß man die Austrittsrohre der Oberflächenkühler oder des Einspritzkondensators ca. 10—11 m über dem Boden plaziert und hier mit Wasser gefüllte Kästen aufstellt.

Kühler bezw. Einspritzkondensator werden nun in der Weise mit dem Wasserkasten und der Schieberluftpumpe, welche man in diesem Falle anwendet, verbunden, daß das kalte Destillat durch ein entsprechend langes Rohr in den Kasten geführt wird und hier abläuft, während die Luftpumpe die Luft durch ein Zweigrohr am Kühlerausfluß oder von der obersten Stelle des Einspritzkondensators kontinuierlich entfernt.

Auf diese Weise gelingt es auch unter Vakuum, welches infolge der Kondensation und der Arbeit der Luftpumpe erzeugt wird, das Kondensat durch das ca. 10 m lange, barometrische Rohr, welches den Kühlerausfluß mit dem ca. 10 m tieferstehenden Wasserverschluß verbindet, kontinuierlich abzuführen.

Wird nun der aus einem „Simple-Effet“ beim Verdampfen der Acetatlösung entweichende Dampf nicht nach einer der obenbeschriebenen Methoden kondensiert, sondern um die Heizrohre eines zweiten Verdampfers geleitet, dessen Innenraum unter höherer Luftleere, also noch niederm Siedepunkt als der des ersten Verdampfers gehalten wird, so kann man

mit diesem „Sekundärdampf“ eine zweite, der ersten fast äquivalente Menge Acetatlösung eindampfen. Ein solcher Apparat heißt ein „Double-Effet“.

Das Innere des ersten Verdampfers steht dann durch die Heizkammer des zweiten mit der Kondensationsanlage bezw. der Luftpumpe in Verbindung, während das Innere des zweiten Körpers direkt damit verbunden ist.

Der Gang der Verdampfung ist dann ungefähr folgender:

Der erste und der zweite Körper sind mit einzudampfender Acetatlösung gefüllt. Körper Nr. 1 wird mit Abdampf von 100° C. geheizt. Im Innern von Verdampfer Nr. 1 wird durch entsprechende Stellung von Ventilen eine Luftleere von ca. 40 cm Hg (= 36 cm Hg-Druck) erzeugt, entsprechend einer Innentemperatur von ca. 80° C. Dieser 80° C. heiße Dampf tritt in die Heizkammer des zweiten Körpers, in dessen Innern eine Luftleere von ca. 64 cm Hg (= 12 cm Hg-Druck) unterhalten wird, entsprechend einer Siedetemperatur von ca. 55° C., ein. Die aus dem Verdampfkörper Nr. 2 entweichenden Wasserdämpfe gelangen entweder in die Kondensationsanlage oder werden noch zum Beheizen eines dritten oder auch vierten Verdampfapparates verwandt, welche dann „Triple-Effet“ bezw. „Quadruple-Effet“ genannt werden.

Im obigen Beispiel ist bei jedem Verdampfkörper zwischen Heizmittel und einzudampfender Lösung durch die Anwendung von Luftleere verschiedenen Grades eine Temperaturdifferenz von 20 — 25° C. geschaffen worden, wodurch die Verdampfung der im ersten Verdampfer erhaltenen Calciumacetatlösung mittels Abdampfes und der des an zweiter Stelle geschalteten Körpers durch die aus dem ersten entweichenden Dämpfe erreicht wird.

Je nachdem man also ein Simple-Effet, Double-Effet, Triple-Effet usw. verwendet, kann man mit ein und derselben in den ersten Verdampfkörper eingeführten Dampfmenge die gleiche, die doppelte oder dreifache Menge Calciumacetatlösung verdampfen, d. h. man kann die sonst in offenen Pfannen verbrauchte Dampfmenge theoretisch auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ reduzieren, also 50 — 66% Dampf ersparen.

Praktisch stellen sich zwar die Dampfersparnisse nicht ganz so günstig, ohne daß sie aber erheblich von den genannten Zahlen abwichen. Man wird unter Vakuum arbeitende Apparate immer dann anwenden, wenn genügende Mengen Abdampf zur Verfügung stehen. Übersteigt die Menge desselben diejenige, die zum Verdampfen einer bestimmten Menge Acetatlösung erforderlich ist, so wendet man ein Simple-Effet an; beträgt dieselbe nur etwa 60% des erforderlichen Dampfquantums, so muß ein Double-Effet angewendet werden, und sollte dieselbe nur 40% betragen, so ist ein Triple-Effet erforderlich, um eine Ausnutzung des Abdampfes und damit die völlige Ersparnis (100%) von Heizdampf zur Eindampfung der Calciumacetatlösungen herbeizuführen.

Steht Abdampf nicht zur Verfügung, so muß man den ersten Verdampfkörper mit gespanntem Dampf heizen, und kann man dann nur Vorteile in dem Dampfverbrauch haben, wenn man ein Double- oder ein Triple-Effet anwendet und genau so verfährt, wie vorher für die Verwendung von Abdampf beschrieben

Die Dämpfersparnisse betragen in diesem Falle gegenüber der Verdampfung in offenen Pfannen ca. 40% für das Double-Effet und ca. 60% für das Triple-Effet.

Da nun die Acetatlösungen überhaupt hohe Dampftemperaturen ohne jeden Schaden ertragen, so kann man auch Verdampfer anwenden, in denen die Temperaturdifferenz in den einzelnen Verdampfkörpern nicht durch Luftleere verschiedenen Grades, sondern durch differenzierten Überdruck geschaffen wird.

So kann man im ersten Verdampfer einen Innendruck von 3,5 Atm. (Temperatur 139° C.) unterhalten, im zweiten 2 Atm. (Temperatur 120° C.), im dritten endlich atm. Druck (Temperatur 100° C.) usw.

Der mit ca. 6 Atm. (Temperatur 159° C.) Druck in die Heizkammer des ersten Körpers eingeführte Dampf verdampft die im ersten Körper enthaltene Acetatlösung unter 3 Atm. Druck, daraus Dampf von 139° C. entwickelnd. Dieser verdampft die in den zweiten Apparat eingeführte Acetatlösung, daraus Dampf von 2 Atm. (= 120° C.) erzeugend, und dieser reicht wiederum aus, um im letzten Körper Acetatlösung bei atm. Druck zu verdampfen.

Diese unter Druck arbeitenden Verdampfanlagen funktionieren insofern etwas einfacher, weil die Luftpumpe wegfällt und außerdem die sog. Kondenswasserpumpen, welche bei Vakuumverdampfern das in den Heizkammern, welche beim zweiten und dritten Verdampfer mit unter Vakuum stehen, sich ansammelnde Kondenswasser kontinuierlich entfernen.

Bei unter Druck arbeitenden Apparaten genügen dieser Aufgabe einfach konstruierte Kondenswasserableiter.

Die Druckapparate erfordern naturgemäß auch eine stärkere Konstruktion, besonders der Heizkammer, wodurch die Anlagekosten vermehrt werden.

Im allgemeinen wird man die Druckapparate nur in Fällen anwenden, in denen kein Abdampf zur Verfügung steht.

Da aber in Holzdestillationsanlagen zum Beschaffen des Kühlwassers, zur Erzeugung von elektrischem Licht, zum Antrieb von Rührwerken, Ventilatoren usw. immer mechanische Kraft benötigt wird, so verfügt man auch in den meisten Fällen über genügende Mengen Abdampf, um Calciumacetatlösungen mit Hilfe von Mehrkörpervakuumapparaten, die eine wiederholte Ausnutzung der latenten Wärme zulassen und daher immer eine bedeutende Dämpfersparnis bringen, wenigstens bis auf einen Trockengehalt von 30—35% vorzukonzentrieren (D. R. P. 193382).

Oben schon wurde erwähnt, daß man die Vorverdampfapparate ebenso gut mit heißen Gasen (Feurgase, Holzentgasungsprodukte) heizen kann, denn so lange die Acetatlösung flüssig bleibt, ist es an und für sich sehr gleichgültig, ob man Gase oder Dampf zur Beheizung nimmt.

Hat man genügende Mengen Gase, und ist es angängig, diese ohne Gefährdung des Zuges auszunutzen, sie also abzukühlen, so steht absolut nichts im Wege, offene oder geschlossene, einfach oder mehrfach wirkende Verdampfapparate zum Vorkonzentrieren der Acetatlösung damit zu beheizen.

Bei Mehrkörperapparaten braucht man z. B. nur den ersten Verdampfer mit Feurgasen zu heizen, wobei man im Innern bei einem gewissen Überdruck verdampft und so Dampf von genügender Spannung erhält, um noch einen zweiten und dritten Verdampfkörper, deren Arbeitsdruck der Reihenfolge der Apparate umgekehrt proportional ist, damit beheizen zu können.

Unterschiede zwischen Verdampfapparaten, beheizt mit gespanntem oder Abdampf, und solchen, beheizt mit Gasen, bestehen nicht nur in der ganzen Feuerungsanlage, sondern auch darin, daß entsprechend dem wesentlich kleineren Wärmetransmissions-Koeffizienten zwischen Gasen und zu verdampfender Lösung viel größere Heizflächen erforderlich sind.

Außerdem ist die Regulierung — zumal eines mehrfach wirkenden Verdampfers — bei Beheizung mit Gasen naturgemäß viel schwieriger als bei Beheizung mit Dampf, so daß erstere Apparatform schon aus diesem Grunde nur unter ganz besonderen Umständen zur Anwendung kommt.

Kalkacetatlösungen von geringem Gehalt an Kalkacetat wird man also auf irgend eine Weise unter Ausnutzung vorhandenen Abdampfes oder sonstiger Wärmequellen und je nach der Menge desselben in einfach oder mehrfach wirkenden, geschlossenen Verdampfapparaten vorkonzentrieren (bis auf 30—35 % Trockengehalt), um dann erst die Weiterverdampfung bis auf Brei in offenen, der Breientleerung leicht zugängigen Apparaten vorzunehmen.

Zur Ausführung der Konzentration der Acetatlaugung bis auf Breikonsistenz wird dieselbe aus den Klärbehältern (eisernen Reservoiren), meistens noch heiß durch die vorausgegangene Operation, in die weiter vorn schon bezeichneten, offenen Verdampfpfannen (Fig. 35, 36, S. 227, 228) eingefüllt und dann durch entsprechende Zufuhr von gespanntem Dampf die Konzentration eingeleitet. Entweder bringt man das Füllquantum mit einem Male in die Pfanne, oder auch nur eine Teilportion, um dann den Rest kontinuierlich nachlaufen zu lassen.

Entsprechend der vorhandenen Heizfläche ist jede Pfanne imstande eine bestimmte Menge Kalkacetatbrei zu produzieren.

Man kann also einer Pfanne von bestimmter Heizfläche auch nur eine bestimmte Menge von Calciumacetatlösung zuführen, und sobald die-

selbe erreicht ist, muß man mit dem Nachfüllen aufhören, um die Operation zu Ende zu führen, d. h. bis zur Erreichung der Breikonsistenz verdampfen.

Anfangs geht das Verdampfen sehr leicht vonstatten. Man hat nur darauf zu achten, daß nicht infolge zu starker Dampfzufuhr eine zu lebhafte Siedebewegung eintritt, die leicht ein Überschäumen bedingen kann. Außerdem schöpft man von Zeit zu Zeit die sich abscheidenden, harzartigen Massen ab — sonst erfordert die Verdampfung in dieser Periode kaum eine Wartung. Mit zunehmender Konzentration wird die Verdampfleistung geringer, und eine weitere Reduktion derselben tritt ein, sobald die Konzentration so weit vorgeschritten ist, daß die Ausscheidung des Kalkacetates beginnt. Dieses setzt sich zu Boden, dadurch dem Wärmedurchgang vom Boden zur Acetatlösung mehr oder weniger den Weg versperrend. Der Arbeiter kann dieses Verdampfungshindernis noch durch entsprechendes Umrühren beseitigen. Die Ausscheidung von Kalkacetat innerhalb der Lösung nimmt dann aber rapid zu, die ganze Lösung erscheint mit Kalkacetatkrystallen durchsetzt, und endlich entsteht ein dicker, steifer Brei, der jedwedes Umrühren, auch mit mechanischen Rührwerken wirkungslos macht.

Meistens überläßt man schon vor Eintritt dieser Periode die Pfannen sich selbst.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Dampfverbrauch in dieser Breiperiode ein enormer ist, und daß die erzielte Verdampfleistung weder im richtigen Verhältnis zur Heizfläche noch zum Dampfverbrauch steht.

Fast erscheint es unmöglich, daß der Dampf die 300—400 mm hohe Breischicht durchdringen kann. Doch sieht man an kleinen kraterartigen Ausbrüchen, die sich auf der Oberfläche zeigen, daß in den unteren Partien noch eine Verdampfung stattfindet, wodurch Dampfblasen entstehen, welche sich nach oben Luft machen und jene kleinen Krater innerhalb des Kristallbreies bilden.

Allmählich hören auch diese äußeren Zeichen einer inneren Dampfbildung auf, die Masse ist so weit eingetrocknet, als es die Wärmezufuhrmöglichkeit in diesem Stadium nur irgend gestattet, und doch zeigt eine Trockenbestimmung, daß dieser Brei nur selten mehr als 40 % Trockengehalt hat.

Nun wird der Brei ausgestochen und meist auf eine schiefe Bahn zum Abtropfen geworfen. Viel Zweck hat dieses Abtropfenlassen nicht, denn der Ertrag an Tropflauge entspricht nicht der aufgewandten Mühe.

Meistens hat der Brei in den Pfannen — also umgeben von Dampf und mehr oder weniger von der Luft abgeschlossen — gelbbraune Farbe.

Sobald der Kalkacetatbrei aber außerhalb der Pfanne mit der Luft in Berührung kommt, so oxydiert er sich und nimmt, je nach seinem Gehalte an oxydationsfähigen Produkten, äußerlich eine dunkelbraune, dunkel-

grüne oder auch braunschwarze, grünschwarze Färbung an. während der Kern der einzelnen Kristalldrüsen die gelbbraune Färbung behält.

Die Hauptmenge des Kalkacetatbreies läßt sich ohne jede Schwierigkeit aus der Pfanne entfernen.

Wie dies aber schon bei den mit direktem Feuer beheizten Pfannen erwähnt wurde, bedeckt sich bei jeder einzelnen Verdampfoperation die Heizfläche mit einer sehr harten, oft 1 cm starken Kruste von Kalkacetat (neben etwas Kalkkarbonat und Kalk), welche die Verdampfung lahm legt, und die deshalb vor jeder Operation durch entsprechend geformte Stoßmeißel oder Schaber entfernt werden muß — eine mit Zeitverlust verbundene Arbeit, die auch leicht eine Beschädigung des kupfernen Innenbodens herbeiführen kann.

Abgesehen von der Arbeitserhöhung, die diese Krustenbildung mit sich bringt, abgesehen auch von dem enormen Mehrverbrauch an Dampf, bedingt durch die sehr geringe Wärmeleitung der inkrustierten Heizflächen, bilden die Krusten selbst ein höchst unbequemes Nebenprodukt. Sie sind schwer zu trocknen und endlich werden sie beim Trocknen so hart, daß sie vor ihrer Weiterverarbeitung auf Essigsäure und Aceton, speziell aber auf Essigsäure, irgendwie zerkleinert werden müssen.

Groß sind also die Unbequemlichkeiten und der Nachteil, bedingt durch diese Krusten.

Kalkacetatbrei und die Krusten müssen nun in dünner Schicht auf Heizflächen ausgebreitet werden, um eine völlige Trocknung herbeiführen zu können — beide Produkte müssen gedarrt werden.

Als Darre verwendet man bei Verkohlungsanlagen mit liegenden Retorten meist die durch Eisenplatten bewirkte Abdeckung der Öfen, also die Ofendecke, unterhalb deren die von den Retortenfeuerungen kommenden und nach dem Schornstein ziehenden Rauchgase in Zickzackform vor Eintritt in denselben hin und her geführt werden.

Bei allen anderen Verkohlungsanlagen, bei denen die Ofendecke frei bleiben muß, richtet man derartige Plandarren zu ebener Erde ein, und leitet die Rauchgase unterhalb der gußeisernen oder auch schmiedeeisernen Abdeckplatten der Darre vor Eintritt in den Schornstein hin und her.

Oftmals reichen aber die Rauchgase zu dem Darrprozeß nicht aus, oder die Erzeugungsstelle der Rauchgase liegt so, daß eine Darre in ihrer unmittelbaren Nähe nicht errichtet werden könnte.

Dann bleibt nichts anderes übrig, und dies ist sehr häufig der Fall, als eine mit direktem Feuer beheizte Darre anzulegen.

Die Zuführung bei einer direkt geheizten Darre muß dann eine solche sein, daß die Feuergase mit dem Kalkbrei gehen, daß also die heißesten Verbrennungsgase mit dem wasserreichsten Kalkbrei in Berührung kommen.

Die Anwendung des sonst so gebräuchlichen Gegenstromprinzips zwischen Feuergasen und Trockengut würde hier die Gefahr der Ketonbildung, also mehr oder weniger große Acetatverluste mit sich bringen.

Bei Anwendung von Rauchgasen zur Beheizung der Darre ist ein Anbrennen (d. h. Ketonbildung) weniger oder gar nicht zu fürchten, da die Temperatur der Rauchgase an der Verbrauchsstelle selten 300—350 ° C. übersteigt, und es wird schwer sein, den Kalkbrei, welcher doch mit der kühlenden Luft in Verbindung steht, auf Temperaturen zu erhitzen, welche schon eine Ketonbildung nach sich ziehen. Anders aber bei mit direktem Feuer geheizten Darren. Bei diesen ist mit Anfangstemperaturen von 800—900 ° — hinter der Feuerbrücke — zu rechnen, also leicht die Möglichkeit zur lokalen Überhitzung des Kalkes gegeben.

Durch Anwendung des Gleichstromes und eine entsprechende Untermauerung der Abdeckplatten läßt sich aber auch dieser Übelstand bei direkt gefeuerter Darren umgehen.

Eine derartige Plandarre besteht also aus einer aus eisernen Platten gebildeten Sohle, unter der sich direkt oder indirekt erzeugte Rauchgase bewegen und welche gegen Witterungseinflüsse entsprechend umbaut worden ist, wobei selbstverständlich für guten Abzug der mit Wasserdampf gesättigten Luft und — wie bei allen Trockenprozessen — für einen genügenden Luftwechsel zu sorgen ist.

Meist plaziert man die Eindampfpfanne, um den lästigen Transport des Breies zu sparen, dicht neben die Darre, um den Brei auf diese direkt aufwerfen und verteilen zu können.

Die Arbeit des Darrens besteht nun in einem systematisch ausgeführten Umschaufeln der zu trocknenden Massen.

Anfangs ist die Masse noch relativ naß und in diesem Zustand leicht zu wenden. Mit zunehmender Trockenheit wird die Konsistenz zäher und zäher, um sich dann wieder nach und nach zu lockern und endlich in eine reichlich staubende, lockere, krümelig-körnige Masse überzugehen — den grauen, essigsäuren Kalk.

Alle diese Stadien — beginnend mit dem aus der Pfanne kommenden Brei bis zum fertigen Produkt — sind durch verschiedene Farbe der Trockenmasse charakterisiert.

Anfangs ist dieselbe braun bis braunschwarz, um mit zunehmender Trockenheit immer heller und heller zu werden und bei grau bzw. gelbgrau oder auch graubraun zu endigen.

Das Aussehen ist aber nicht immer maßgebend für den Acetatgehalt. Manche Kalksorten, z. B. aus Nadelholz, haben ein sehr helles, graugelbstichiges Aussehen und dabei nur einen Acetatgehalt von 73—76 %.

Dieses durch Umwenden bewirkte Fertigtrocknen des essigsäuren Kalkes auf den Darren ist nun keineswegs eine leichte oder angenehme Arbeit, denn es leiden nicht nur die Füße der Arbeiter durch die heißen

Platten, sondern es werden auch die Augen und Respirationsorgane durch Staub und Dampf und die in beiden enthaltenen, empyreumatischen Produkte angegriffen, ganz abgesehen von dem ungünstigen Einfluß der hohen Innentemperatur und trockenen Luft eines solchen Raumes, ganz abgesehen auch von der Staubbelästigung, der auch alle benachbarten Räume ausgesetzt sind, und von der Abhängigkeit des Trockenprozesses von der Witterung.

Die Leistungsfähigkeit dieser Darren ist von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, von der Bewegung der Atmosphäre sehr abhängig, und daher sind die Leistungen im Sommer und Winter, an hellen, sonnigen und trüben, feuchten Tagen durchaus verschieden, also unsicher.

Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, legt man meist sehr große Darren an, die auch bei ungünstiger Witterung noch die Tagesproduktion zu trocknen vermögen. Solche Darren erfordern aber große Räumlichkeiten, und ein relativ hohes Kapital, welches zu Zeiten völlig brach liegt, ist in den Plattenbelag hineingesteckt worden.

Wie schon oben erwähnt, werden diese Darren oft über der Decke der Retortenöfen angelegt, wodurch leicht eine Verunreinigung des Trockengutes durch angetriebene Holzkohleteilchen, Flugasche der Feuerungen usw. möglich ist, und außerdem besteht bei allen diesen Plandarren die Gefahr des Anbrennens, wenn nicht fleißig genug gewendet wird.

Kurz, es gibt keine andere Betriebsabteilung innerhalb einer Verkohlungsanlage, über welche so viel geklagt worden ist und noch geklagt wird, als über das Fertigtrocknen des essigsauen Kalkes auf „Plandarren“.

Trotz alledem ist dieser rohe Trockenprozeß noch heute bei den meisten Holzverkohlungsanlagen in Anwendung, und dies kommt daher, daß mechanisch wirkende Trockenanlagen, welche die Lösung des essigsauen Kalkes auf kontinuierlichem und genügend billigem Wege eintrocknen konnten, zu einem angemessenen Preise bis vor kurzer Zeit noch nicht existierten.

Während für viele andere Stoffe derartige Einrichtungen schon lange zu haben sind, bot die mechanische Eintrocknung des essigsauen Kalkes in rotierenden oder mit Rührwerken versehenen, durch Feuergase oder heiße Luft geheizten Trockenapparaten die große Schwierigkeit, daß das Kalkacetat, sobald es auf einem Trockengehalt von ca. 50 % ankommt, durch das bei einem mechanischen Transport unvermeidbare Kneten in eine zähe, glaserkittähnliche Masse übergeht, die sich zu großen Klumpen zusammenballt, die jedes Rührwerk zum Stehen bringen, und die dem Wärmedurchgang nicht die geringste Chance bieten, die jedem Trockenversuch Hohn sprechen.

Apparate dieser Art (rotierende Zylinder mit Falleisten, stehende Zylinder mit Transportschnecke oder ähnlich wirkendem, auf Transport gestelltem Schaufelrührwerk) sind nur anwendbar, wenn Kalkacetat von

50—55 % Trockengehalt eingefüllt wird, welches in einem anderen Apparat ohne jede Knetung auf diesen Trockengehalt gebracht worden ist.

Andere Apparate, wie z. B. die sog. „Bandtrockner“, vermögen auch schon Kalkacetat mit einem Trockengehalt von 40–45 % fertig zu trocknen.

Dieselben bestehen aus einer Anzahl horizontal übereinanderliegender und über Rollen laufender, unendlicher Metallbänder oder Bändern aus Metallgewebe oder auch aus Gurt, welche derartig zueinander liegen, daß das Ende eines Bandes immer über dasjenige des darüberliegenden hinausragt, wobei die Bänder, die sich das Produkt einander zuarbeiten, sich in entgegengesetzter Richtung bewegen und in der Gesamtbewegung eine nach abwärts führende Zickzacklinie darstellen.

Dieses Transportbandsystem befindet sich in einem geschlossenen Raum, in welchem Feuergase oder der größeren Sauberkeit wegen und besser noch heiße Luft im Gegenstromprinzip dem zu trocknenden Kalkacetat entgegen bewegt wird, wobei die Transportbänder selbst als Führungszungen für die heißen Gase dienen.

Das in einer Pfanne eingedampfte, breiförmige Kalkacetat von mindestens 40 % Trockengehalt wird auf irgend eine Weise dem obersten Bande zugeführt und fällt von diesem auf das zweite und von da auf das dritte, um vom letzten, fertig getrocknet, aus dem Trockenraum ausgeworfen zu werden.

Auf diesem Wege von oben nach unten bewegt sich dem Trockengut heiße Luft entgegen.

Eine andere Ausführungsform dieses Apparates besteht darin, daß vorverdampfter Kalkbrei auf irgend eine Weise auf ein einziges, unendliches, sich in vertikaler und horizontaler Richtung über Rollen in Zickzackform bewegendes Band aus Metallgewebe in sehr dünner Schicht aufgestrichen wird, wobei sich das Band einem Strom heißer Luft entgegen bewegt.

Durch das Auftragen des Kalkacetates in dünner Schicht und das Fertigtrocknen in dieser Form resultiert das Endprodukt bei diesem Apparat in einer sehr leichten und pulverförmigen Form, die für die Weiterverarbeitung auf Essigsäure und Aceton und für den Transport in billigen Säcken nicht günstig ist.

Bei diesem Trocknen fällt also das Trockengut nicht von einem Band auf das andere, sondern es verbleibt auf seiner Aufstrichsstelle und bewegt sich auf dieser durch den ganzen Trockenraum.

Zahlreich sind die noch möglichen Modifikationen dieser mechanisch wirkenden Trockenapparate für vorverdampften Kalkbrei. Keine derselben erfüllt aber die Bedingung eines kontinuierlich arbeitenden Trockenapparates für die Kalkacetatlösung.

Die obengeschilderten Apparate vermögen wohl den vorverdampften Kalkbrei einzutrocknen, sie versagen aber bei der Eintrocknung der

Kalciunacetatlösung; sie stellen daher wohl einen Ersatz der jetzt in Gebrauch befindlichen Darren dar, sie können aber nicht die Kalkbrei-erzeugungspfannen, die durch das Inkrustieren der Heizflächen große Dampfverluste bedingen, die viel Aufsicht und Handarbeit erfordern, speziell zum Zwecke der Krustenentfernung nach jeder Operation, und die bei der Weiterverarbeitung so unangenehm wirkenden Krusten produzieren, in Fortfall bringen.

Ein kontinuierlich und mechanisch wirkender Trockenapparat für Kalkacetat kann deshalb seinen Zweck nur dann ganz erfüllen, wenn er von der Kalkacetatlösung ausgeht und keine Krusten mehr produziert.

Die „Bandtrockner“ genügen diesen Ansprüchen nicht, denn sie können nur mit Kalkbrei arbeiten und haben keinen Einfluß auf die Krustenbildung mehr.

In Erkenntnis der Wichtigkeit eines wirklich kontinuierlich arbeitenden Trockenapparates hat sich Verfasser deshalb schon seit Jahren mit der Frage der mechanisch und kontinuierlich auszuführenden Eintrocknung der Kalkacetatlösung beschäftigt und nach vielen vergeblichen Versuchen die praktische Lösung dieser Frage gefunden, und heute sind schon viele Millionen Kilo Kalkacetat mit Apparaten dieser Art eingetrocknet worden.

Der Konstruktion dieses Apparates lag die Beobachtung zugrunde, daß Kalkacetatlösungen, in ganz dünner Schicht auf Heizflächen aufgetragen, schnell und ohne überhaupt in das klebrige Stadium überzugehen, eintrocknen, um sich dann sehr leicht durch Abkratzen entfernen zu lassen.

Auf dem Wege des praktischen Versuches gelang es dem Verfasser, dieses Verhalten der Calciumacetatlösung zur Konstruktion eines kontinuierlich arbeitenden „Dünnschichttrockners“ (der Apparat ist besser als das Wort) auszunutzen.

Ein rotierender, innen hohler und im Innenraum mit gespanntem Dampf, mit Abdampf oder Abgasen geheizter, auf der äußeren Seite abgedrehter Zylinder aus Eisen taucht bei der Rotation in die Calciumacetatlösung ein, wobei sich die Oberfläche der innen mit Dampf geheizten Walze mit einer dünnen Schicht von Calciumacetatlösung bedeckt, die rasch verdampft und das Calciumacetat in Form eines grauen Anstriches auf der Heizfläche der Walze hinterläßt. Auf dem Wege von der Eintauchstelle bis zurück zu derselben trocknet dieser Überzug mehr oder weniger aus, um vor dem erneuten Eintauchen der Walze in die Calciumacetatlösung, also vor der erneuten Benetzung, mit Hilfe von Schabemessern entfernt zu werden, die durch Gegengewichte an die Walze angepreßt werden.

Dieser an sich einfache, aber äußerst gleichmäßig und sicher arbeitende Trockenapparat kann aus einer Calciumacetatlösung direkt essigsauen Kalk von 80 0/0 Acetatgehalt in einer einzigen, kontinuierlichen Operation liefern.

Allein, das so hergestellte Calciumacetat resultiert in Form eines sehr leichten und feinpulverigen Produktes, welches bei der Operation des Eintrocknens nicht nur sehr stäubt, sondern auch durch die billigen und deshalb nicht sehr dichten Säcke geht, und das auch sonst bei der Aufarbeitung auf Aceton und Essigsäure weitere Schwierigkeiten durch Stauben, Zusammenballen usw. bietet.

Darum entschloß sich Verfasser, diesen Trockenprozeß nur so weit zu treiben, daß von dem „Walzentrockner“ ein Acetat resultierte, welchem

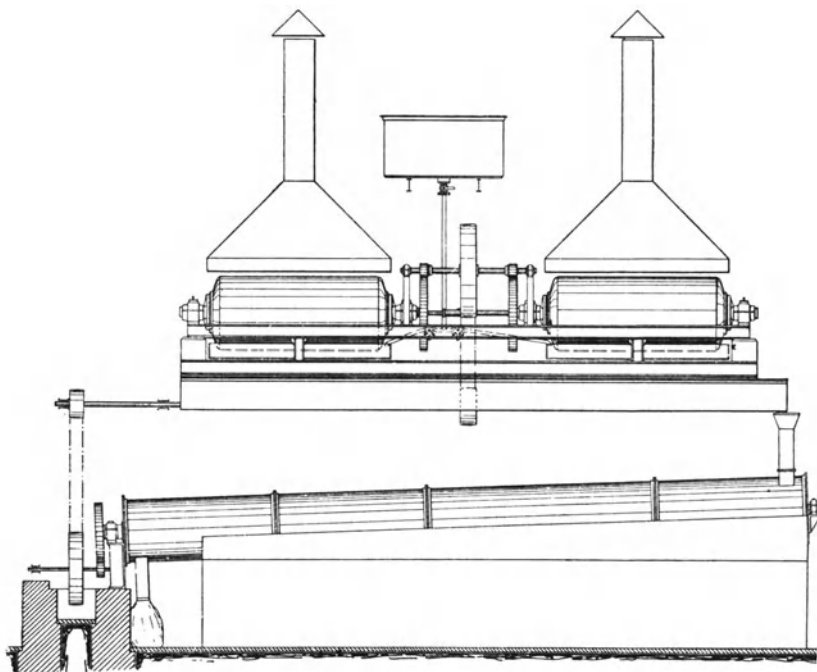


Fig. 38. Kontinuierlich und mechanisch arbeitender Eintrocken- und Trockenapparat zur Herstellung von Calciumacetat direkt aus der Acetatlösung.

die unangenehme Eigenschaft des Klebens und Zusammenballens nicht mehr innewohnte.

Das Stauben während des Trockenprozesses wird auf diese Weise vermieden, und wenn dann dieses Produkt einem geschlossenen, mit warmer Luft geheizten Band oder Schaufeltrockner (oder ähnlichem Apparat) passiert, so wird es während des Trockenprozesses granuliert und verläßt den Fertigtrockner nicht nur in gekörntem Zustande, sondern auch relativ frei von Pulver und vor allen Dingen frei von den Krusten, die bisher nicht zu vermeiden waren, auch nicht bei den „Bandtrocknern“. Fig. 38 stellt eine solche von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, ausgeführte Trocken-

anlage dar, welche alle die obengenannten Übelstände bei der Verdampfung in offenen Pfannen und bei der „Fertigtrocknung“ auf „Plandarren“ beseitigt hat.

Bei geringem Kraftverbrauch, geringem Brennmaterialverbrauch und nur 1 Mann Bedienung pro Schicht verarbeiteten Apparate dieser Art, deren relativ niedere Anschaffungskosten bald durch die Ersparnisse an Löhnen, Brennmaterial usw. gedeckt werden, auf völlig kontinuierliche und sichere Weise Acetatlösungen, ohne daß dabei inkrustierte Heizflächen vorkommen, ohne daß ein Übersäumen möglich ist, ohne daß die Arbeiter von der Hitze und dem empyreumatischen Dampf und Staub zu leiden haben, ohne daß man endlich irgend wie von der Witterung abhängig ist, und ohne daß man Hunderte von Quadratmetern mit teuren Eisenplatten belegte Heizfläche nötig hätte.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß in absehbarer Zeit die offenen Eindampfpfannen und Plandarren aus den Holzverkohlungsanlagen verschwinden und mechanisch arbeitenden Trockenapparaten Platz machen, die auch außerdem den gewerbepolizeilichen Vorschriften in bezug auf das Entweichen von riechenden Brüden in Arbeitsräume gerecht werden.

IV. Herstellung von Natriumacetat aus Holzessig.

Während früher das Natriumacetat, Rotsalz genannt, das Produkt war, welches die Holzverkohlungsanlagen aus dem Holzessig darstellten und für die Zwecke der Darstellung von Essigsäure und anderen Präparaten derselben in den Handel brachten, wird zur heutigen Zeit wohl überhaupt keine Essigsäure — sei es technische Säure von 30—50 0/0, sei es Eisessig von 96—99,5 0/0 — mehr aus Natriumacetat dargestellt. Natriumacetat ist so gut wie vollständig von dem Kalksalz, dem Graukalk, verdrängt und wird nur noch in beschränktem Maße erzeugt und in noch beschränkterem verbraucht.

Um aus dem rohen Holzessig essigsaures Natron herzustellen, würde man nur nötig haben, denselben genau in der Weise aufzuarbeiten, wie wir dies für die Herstellung von essigsaurem Kalk kennen gelernt haben, wobei man die Neutralisation an Stelle von gebranntem Kalk mit Soda ausführt.

Die auf die eine oder andere Weise aus dem entteerten Holzessig erhaltene und von Holzgeist befreite Natriumacetatlösung wird in Klärreservoirs abgelassen, um dann in offenen oder geschlossenen Verdampfapparaten unter Verwendung von gespanntem Dampf, Abdampf oder Feuer gasen als Heizmittel eingedampft zu werden. Nach der Erreichung der nötigen Konzentration kommt die Natriumacetatlösung in offene, mit direktem Feuer beheizte, am besten mit gut eingepaßten Rührwerken versehene, gußeiserne Pfannen von Halbkugel- oder Muldenform, um darin bis zur Trockene verdampft zu werden. Unter beständigem Umrühren

wird dann die trockene Salzmasse weiter erhitzt, bis sie ein zweites Mal ins Schmelzen kommt. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt bei ca. 250°C ., aber nahe dieser Temperatur liegt auch diejenige, bei welcher die Acetonbildung aus dem wasserfreien Natriumacetat beginnt.

Es muß also jede Überhitzung vermieden werden, weil sonst durch Bildung von Aceton und Natriumkarbonat empfindliche Verluste eintreten können. Durch diesen Schmelzprozeß wird eine intensive Reinigung erzielt, indem zunächst die nie fehlenden Begleitprodukte des essigsauen Natrons

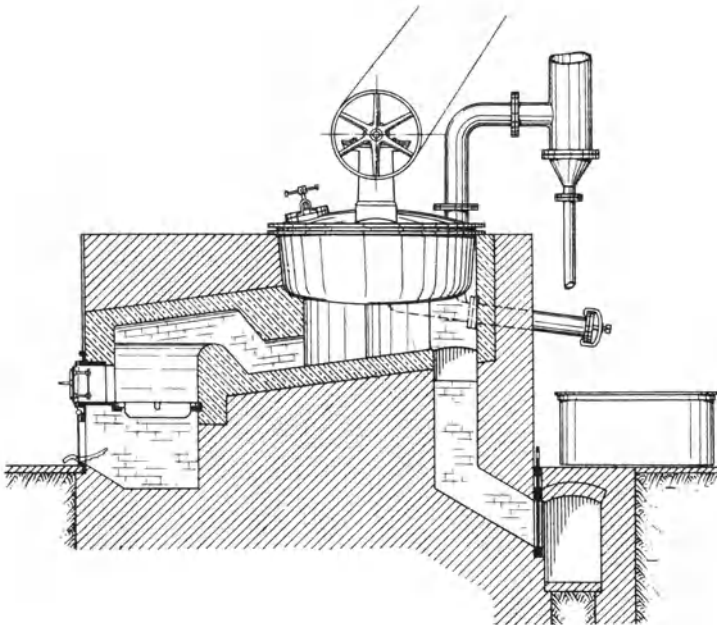


Fig. 89. Pfanne mit Rührwerk und Brüdenabzug zum Schmelzen von Natriumacetat mit freiem Feuer.

in Form des propion- und buttersauren Natrons schon bei der Schmelztemperatur des essigsauen Natrons Aufspaltung in sich verflüchtigende Ketone erleiden und dadurch zum größten Teil unschädlich gemacht werden. Weiter verdampfen bei der hohen Temperatur aus der flüssigen Masse empyreumatische Produkte, während ein anderer Teil des Teeres verbrennt oder in im Wasser unlösliche, kohlige Substanzen übergeht, die dann bei der Lösung und Filtration des Schmelzgutes zurückbleiben.

Nachdem die ganze Salzmasse geschmolzen ist, das Aufschäumen aufgehört hat und alles in flüssigem Zustande sich befindet, wird das Schmelzgut wieder in kochendem Wasser zu einer kristallisationsfähigen Lauge

gelöst und dann mittels Filterpressen direkt in die Kristallisationsbehälter filtriert.

Die Kristallisation wird — je nachdem man größere oder kleinere Kristalle wünscht — entweder unter periodischem oder kontinuierlichem, in diesem Falle mechanischem Umrühren zu Ende geführt und alsdann Lauge und Kristalle durch Zentrifugieren getrennt.

Die Mutterlauge und die Waschlauge von Zentrifuge- und Filterprozeß kommen zu den einzudampfenden Rohlauge zurück.

Die von der Zentrifuge kommenden Kristalle sind meistens handelsfertig und bei der richtigen Leitung der Kristallisation und des Schmelzprozesses auch genügend weiß. Unter Umständen muß ein Umkristallisieren der zuerst erhaltenen Kristalle nach erfolgter Lösung in Wasser und Filtration durch die Filterpresse stattfinden.

Man hat auch versucht, die verlustbringende Schmelzung des vorher wasserfrei gemachten Natriumacetates behufs Entfernung der begleitenden Verunreinigungen mittels Filtration durch Knochenkohle zu ersetzen.

Aber diese Methode bietet — wie auch alle anderen bekannt gegebenen — keine Vorteile gegenüber der sichere Resultate gebenden und einfach auszuführenden Schmelzmethode.

Die obenbesprochene Methode der Natriumacetatherstellung direkt aus Holzeßig kann naturgemäß nur innerhalb einer Holzverkohlungsanlage stattfinden.

Soll dieses Produkt außerhalb einer solchen erzeugt werden, so bleiben zwei Wege offen:

1. Herstellung aus Kalkacetat;
2. Herstellung aus den bei der Fabrikation von Essigsäure aus Graukalk und Schwefelsäure abfallenden, schwachen Destillaten (Vorlaufsäuren).

V. Natriumacetat aus Holzkalk.

Früher geschah die Überführung desselben in essigsäures Natron mit Hilfe von Natriumsulfat. Diese Methode ist aber sehr umständlich, weil der entstehende Gips in der Acetatlösung ziemlich löslich ist und dadurch nicht allein minder reine Produkte erhalten werden, sondern auch Kristallisationsschwierigkeiten eintreten.

Wesentlich besser ist das Verfahren der Umsetzung des essigsäuren Kalkes in wässriger Lösung mit Soda. Diese Umsetzung wird in Holzbottichen mit Rührwerk ausgeführt, wobei sich Calciumkarbonat ausscheidet und Natriumacetat in Lösung geht. Letztere wird durch eine Filtration durch Filterpressen vom Calciumkarbonat abfiltriert und die erhaltene Natriumacetatlösung genau so weiter behandelt, wie dies oben für die durch direkte Sättigung von entteertem Holzeßig mit Soda erhaltene beschrieben ist.

VI. Natriumacetat aus Essigsäure.

Bei der Rektifikation von Rohessigsäure entstehen Destillate, welche nur 12—20 % Essigsäure oder auch weniger enthalten. Diese Fraktionen sind wegen ihres geringen Säuregehaltes nicht leicht zu verwerten. Die Vorlaufsäuren bilden jedoch ein sehr gutes Rohmaterial, um daraus das essigsäure Natron herzustellen. Dieses geschieht in einfacher Weise dadurch, daß man die schwachprozentige Säure in Holzbottiche leitet. In diesen Bottichen nimmt man die Absättigung mittels Ammoniaksoda vor. Die so erhaltene Rohlauge wird alkalisch gehalten, damit die vorhandenen, der Säure entstammenden Kupferspuren als Karbonat ausgefällt werden, so daß die nach dem Eindampfen resultierenden Kristalle keine Grünfärbung zeigen. Der Niederschlag von Kupferkarbonat wird durch eine Filterpresse mit absoluter Auslaugung von der Natriumacetatlauge abgetrennt und diese in verzinneten Kupferpfannen mittels Heizschlangen eingedampft, bis die Salzlauge die erforderliche Konzentration zeigt. Dann säuert man an und leitet die Lauge von der Pfanne in die Kristallisiergefäße. Nach erfolgter Kristallisation wird die Mutterlauge entfernt und die zurückbleibenden Kristalle auf eine schräge, mit Bleiblech belegte Bahn geworfen, welche sich längs der Kristallisiergefäße hinzieht, um noch ein zweites Abtropfen der Mutterlauge zu bewirken. Die abgetropften Kristalle kommen in die Zentrifuge und von da meistens direkt oder indirekt nach einem kurzen Nachtrocknen in einer Trockenstube in die Versandemballagen.

Sechzehntes Kapitel.

Aufarbeitung des essigsäuren Kalkes auf Essigsäure und Aceton.

I. Essigsäurefabrikation aus Graukalk.

Wie bereits früher erörtert worden ist, befassen sich Holzverkohlungen kleineren Umfanges meistens nicht mit der Weiterverarbeitung des gewonnenen essigsäuren Kalkes, weil die Verarbeitung kleiner Mengen Kalkacetat auf Essigsäure im allgemeinen nicht lohnt.

Sie geben vielmehr ihre Produktion an essigsäurem Kalk meistens an besondere Raffinieranstalten ab. In früheren Zeiten, als die Essigsäure noch ein wenig begehrtes, aber sehr gut bezahltes Produkt war, beschäftigten sich allerdings auch kleine Anlagen mit der Fabrikation von Essigsäure und fanden bei den damaligen hohen Preisen eine lohnende Beschäftigung. Man ging in diesen Zeiten nicht vom essigsäuren Kalk aus, sondern verwandelte diesen auf einem mehr oder weniger umständlichen Wege erst in essigsäures Natron oder führte den Holzessig direkt in dieses über, entwässerte dasselbe und stellte dann aus dem entwässerten, reinen Salz durch Zersetzen mit Schwefelsäure die reine Essigsäure her.

Wenn wir von den noch älteren Methoden der Essigsäureherstellung ganz absehen, so bot der Weg über das wasserfreie Natriumacetat das einzige Verfahren der Darstellung von hochprozentiger Essigsäure, während Essigsäure von 50 % und darunter auch schon in früheren Zeiten durch Zersetzung von essigsäurem Kalk mit Salzsäure hergestellt wurde.

Aber alle diese Destillate, soweit sie nicht aus reinem, essigsäurem Natron gewonnen wurden, waren keineswegs rein, so daß gar nicht daran gedacht werden konnte, dieselben in entsprechender Verdünnung als Speiseessig zu benutzen. Erst die Fortschritte einer anderen Industrie, nämlich der Spiritusindustrie, gaben Veranlassung, die in diesem Industriezweig ausprobierten Kolonnenapparate unter Anwendung besonderer Spezialkonstruktionen auch den Essigsäurebetrieben zugänglich zu machen, und die Versuche, welche zuerst anfangs 1870 mit den Kolonnenapparaten gemacht wurden, ergaben durch einfache Rektifikation der aus dem essigsäuren Kalk gewonnenen Rohsäure eine hochprozentige, absolut chemisch reine

Essigsäure von 96—99 $\frac{1}{2}$ 0/0, den sog. Eisessig. Erst von diesem Zeitpunkt an können wir eine Entwicklung der Essigsäureindustrie beobachten. Es gelang, für die Essigsäure einen ungemein vielfältigen Absatz zu schaffen, und der hartnäckige Kampf, welchen die Gärungseisigfabriken gegen den gefürchteten „Holzeisig“ führen, spricht am besten für die große Ausbreitung, welcher sich die aus Holzeisig gewonnene, chemisch reine Essigsäure in entsprechender Verdünnung für Speisezwecke zu erfreuen hat, ganz abgesehen von dem bedeutenden Konsum der Textilindustrie und chemischen Industrie (künstlicher Indigo!) an Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäurepräparaten.

Wie schon oben ausgeführt wurde, gibt es momentan zwei Methoden, um Essigsäure herzustellen. Die ältere Methode, welche kaum noch ausgeführt wird, besteht in der Zersetzung des chemisch reinen, wasserfreien, essigsauren Natrons durch konzentrierte Schwefelsäure.

Zur Herstellung von Essigsäure aus diesem Rohmaterial wird dasselbe direkt mit Schwefelsäure in gußeisernen oder auch kupfernen, mit Dampf oder direktem Feuer geheizten Apparaten destilliert, wobei, je nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure, dem Wassergehalt des Natriumacetates und dem relativen Mengeverhältnis beider zueinander, eine mehr oder weniger konzentrierte Essigsäure erhalten wird (80—90 0/0ig), die noch SO₂ enthält und durch eine zweite, unter Zusatz von Oxydationsmitteln ausgeführte Redestillation gereinigt werden muß.

Alle im Handel befindliche Essigsäure wird heute ausschließlich aus dem essigsauren Kalk, wie dieser von den Holzverkohlungen mit einem Gehalte von 80—82 0/0 Calciumacetat in den Handel gebracht wird, gewonnen.

Der essigsaure Kalk von 80—82 0/0 hat ungefähr die folgende Zusammensetzung:

- ca. 82 0/0 Calciumacetat inkl. Calciumpropionat, Calciumbutyrat usw.,
- „ 10 „ Wasser und
- „ 8 „ Fremdbestandteile, meistens organischer Natur.

Zur Gewinnung der Essigsäure aus diesem Produkt gibt es zwei Verfahren:

1. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Salzsäure,
2. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Schwefelsäure.

Salzsäure-Verfahren. — Beide Methoden sind in Anwendung, und richtet sich die Wahl derselben ganz nach der Qualität der Essigsäure, welche man produzieren will, und vor allen Dingen auch nach dem Preise von Salzsäure und Schwefelsäure. Im allgemeinen kann die Salzsäure mit der Schwefelsäure im Preise nicht konkurrieren, und da außerdem aus dem Salzsäureprozeß viel weniger Eisessig (d. h. Essigsäure von 96—99,5 0/0) und viel mehr schwache Essigsäure (d. h. Essigsäure von 30—50 0/0) resultiert, ferner der Einheitspreis pro 1 0/0-kg Essigsäure,

enthalten in den schwachen Handelssorten, geringer ist als das gleiche 1 0/0-kg, enthalten in dem Eisessig, da sich weiter Eisessig (96—99¹/₂ 0/0) und Essigessenz (80 0/0) viel leichter verkaufen als schwache technische Essigsäure, so leuchtet ein, daß dem Salzsäure-Verfahren unter den heutigen Verhältnissen keine große Bedeutung zukommen kann. Es darf auch nicht vergessen werden, daß das Salzsäure-Verfahren durch den starken Angriff der Apparate hohe Amortisations- und hohe Reparaturkosten bedingt.

Dagegen bietet es aber den Vorteil, daß dasselbe für alle Sorten Kalkacetat (Graukalk oder Braunkalk) brauchbar ist, während das Schwefelsäure-Verfahren zur Zersetzung des viel Teerprodukte enthaltenden Braunkalkes (mit 67 0/0 Kalkacetat) nicht verwandt werden kann. Wer also auf den Bezug von Braunkalk angewiesen ist, muß auch notgedrungen das Salzsäure-Verfahren zur Herstellung von Essigsäure verwenden oder die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure (60° Bé. und weniger) vornehmen.

Man unterscheidet zwei Arten der Ausführung des Salzsäure-Verfahrens:

1. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit wässriger Salzsäurelösung.
2. Zersetzung des essigsauren Kalkes mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

Bei der ersteren Methode kann man noch eine periodische und eine kontinuierliche Ausführung unterscheiden.

Das periodische Verfahren nach sub 1 ist wohl die älteste Arbeitsmethode, um aus holzessigsaurem Kalk Essigsäure zu gewinnen. Es wird in der Weise ausgeführt, daß man den essigsauren Kalk mit der erforderlichen Salzsäuremenge zusammenmischt und das vollständig flüssige Reaktionsprodukt eine Zeitlang der Ruhe überläßt. Als Mischgefäße benutzt man verbleite oder unverbleite Holzbottiche oder gemauerte Gruben, welche zur leichten Durchmischung von Kalk und Säure mit Holzfürhrwerken ausgestattet sind. Fig. 40 stellt einen solchen Apparat dar.

Für 100 kg essigsauren Kalk genügen in der Regel 110 kg Salzsäure von 20—21° Bé. Nachdem beide Produkte eingefüllt sind, rührt man durch, bis die Masse vollständig flüssig geworden ist, und überläßt dieselbe dann, wie bereits ausgeführt, der Ruhe. In diesem Gemisch, welches eine Mischung von Chlorcalciumlösung und Essigsäure darstellt, scheidet sich auf der Oberfläche eine Teerschicht ab, welche gleichzeitig vorhandene, mechanische Verunreinigungen, wie Holzstücke, Stroh usw., mit sich führt. Diese Teerschicht wird entfernt und dann die blanke Lauge, welche ca. 1,254 spez. Gewicht hat, in einen Destillierapparat eingefüllt. Derselbe besteht, wie Fig. 40 zeigt, aus einer kupfernen Blase, beheizt durch eine Dampfschlange. Die Blase ist durch ein genügend weites Übersteigrohr mit einem Kühler aus nahtlosem Kupferrohr verbunden, und steht der Auslauf mit einem hölzernen Sammelreservoir in

Verbindung, oder es kann auch die ausfließende Säure vom Auslauf aus direkt in Ballons geleitet werden. Außer mit der Dampfschlange ist der Apparat noch mit einer Vorrichtung zum Einblasen von direktem Dampf ausgestattet.

Die Befüllung der Blase geschieht in einfachster Weise durch Evakuieren derselben mittels eines Dampfstrahlgebläses, welches am besten am Kühlerauslauf angeschlossen ist. Nach dem Evakuieren öffnet man den Hahn des Einsaugrohres, welches in den obengenannten Zersetzungs-bottich mündet. Die Lösung tritt sehr schnell in den Apparat ein, ohne daß man irgend welcher Pumpen bedürfte, welche für diese Zwecke, infolge des schnellen Verschleißes, wenig tauglich sind. Sind alle Lötungen der Blase mit Hartlot bewirkt und dieselben nach erfolgter Lötung durch

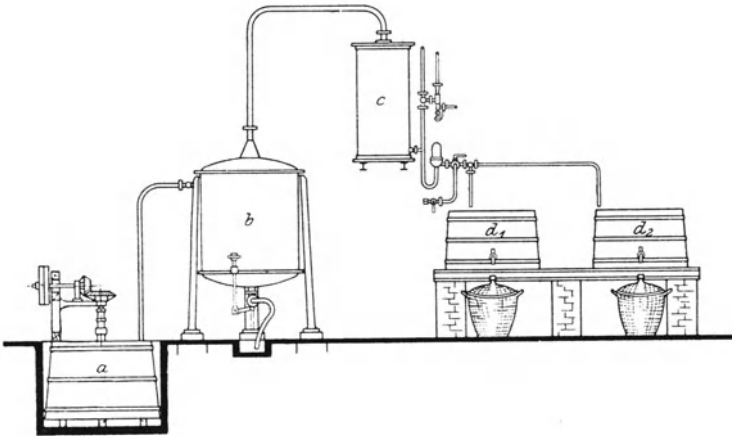


Fig. 40. Apparat zur Herstellung von Essigsäure aus essigsaurem Kalk und roher Salzsäure.

Hämmern wieder gehärtet, so ist die Betriebsdauer eines solchen Apparates eine ziemlich lange. Von Einfluß auf die Haltbarkeit ist ferner die Beschaffenheit der Salzsäure, und es hat sich herausgestellt, daß vor allem ein Arsengehalt derselben sehr schnell zerstörend auf die Metallflächen wirkt.

Gufßeiserne, mit Tonplatten ausgemauerte Blasen haben sich weder für diesen Prozeß, noch für die Rektifikation als besonders brauchbar erwiesen.

Nach Befüllung der Blase, und nachdem man den Luftausgleich durch Öffnen des Lufthahnes bewirkt hat, beginnt man mit der Beheizung durch die geschlossene Schlange, also durch indirekten Dampf. Von Anfang an läuft bereits eine wasserhelle oder höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigende Säure, von welcher man bequem und ohne jede Schwierigkeit ca. 50 % der Einlage abdestillieren kann. Am Ende der Operation gibt die stark konzentrierte Chlorcalciumlauge nur noch wenig ab, und es ist

ratsam, nach dieser Zeit, also nach dem Abtrieb von ca. 50 %, der Einlage direkten Dampf zu geben, wodurch natürlich die Destillate eine geringere Konzentration erhalten. Will man fast wasserhelle und chlorfreie Destillate haben, so unterwirft man dieselben einer Redestillation, meist unter Zusatz von etwas Soda zur Bindung der freien Chlorwasserstoffsäure. Die dabei resultierende Säure pflegt dann für alle technischen Zwecke vollständig auszureichen.

Was nun die Ausbeuten anbelangt, so müßten der Theorie nach aus 100 kg essigsaurem Kalk von 82 % ca. 61—62 kg Essigsäure von 100 % resultieren. Diese Zahl wird aber niemals erreicht, da die in der Blase zurückbleibende Chlorcalciumlauge stets gewisse Säuremengen zurückhält, deren Gewinnungskosten den Wert der erhaltenen Säure übersteigen würden. Die mit Hilfe von Salzsäure erhaltene Essigsäure pflegt man, wie bereits ausgeführt, nicht weiter zu verarbeiten, sondern bringt dieselbe in der Konzentration, wie sie der Betrieb liefert, einfach in den Handel. Es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, diese Säure, welche im Durchschnitt ca. 45 % Essigsäure enthält, auf chemisch reine Säure von 80—100 % zu verarbeiten.

Über die Ausführung dieser Operation und die Konstruktion der Konzentrationsapparate siehe weiter unten.

Kontinuierliches Salzsäure-Verfahren nach sub 1. — Dem periodischen Verfahren zur Zersetzung des essigsauren Kalkes mit wässriger Schwefelsäure steht das kontinuierliche (D. R. P. 118608) gegenüber.

Die Ausführung dieses Verfahrens geschieht in der Weise, daß man den holzessigsauren Kalk in schon früher beschriebener Weise mit Salzsäure zerlegt und dann die essigsäurehaltige Chlorcalciumlösung kontinuierlich einem Abtriebsapparat zuführt. Derselbe besteht aus einer Kolonne, in welcher sich eine Anzahl Böden befinden, und wird die vorgewärmte Säure dem obersten dieser Böden kontinuierlich zugeführt. Sie fließt dann in der Kolonne von Boden zu Boden nach unten, auf diesem Wege durch besondere Heizvorrichtungen die Essigsäure dampfförmig abgebend. Dieselbe entweicht nach oben, gelangt in einen Kühler und wird von diesem kondensiert, während vom unteren Boden der Kolonne die abgetriebene Chlorcalciumlösung ausgeschieden wird.

Die kontinuierliche Arbeitsmethode scheint gegenüber dem periodischen Betriebe natürlich Vorteile zu bieten, welche sich durch niedere Anlagekosten und geringen Arbeitslohn, also mit anderen Worten in niederen Betriebskosten charakterisieren.

Mit der Anwendung dieses Verfahrens ist aber nicht nur eine besonders große Abnutzung der Apparatur verbunden, sondern das erhaltene Destillat ist wenig rein und relativ schwachprozentig, so daß die scheinbaren Vorteile durch diese Nachteile aufgehoben werden. Jedenfalls ist

das Verfahren nicht in allgemeine Aufnahme gekommen, und mag dies sowohl an dem Verfahren selbst, als auch an der geringen Konkurrenzfähigkeit des Salzsäure-Verfahrens mit dem Schwefelsäure-Verfahren an sich gelegen haben.

Verfahren zur Zersetzung des essigsauren Kalkes mit gasförmiger Salzsäure. — Weiter oben wurde gesagt, daß das Verfahren zur Zersetzung des essigsauren Kalkes entweder mit wässriger oder auch mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ausgeführt werden kann. Die Anwendung von wässriger Salzsäure hat den großen Nachteil gegenüber dem Schwefelsäure-Verfahren, daß die aus dem Zersetzungsprozeß resultierende Rohessigsäure kaum über einen Gehalt von 45 % CH_3COOH hinauskommt, und daß dadurch die Ausbeute an Eisessig — dem wertvollsten Produkt — sehr zurückgeht. Wendet man nun gasförmige HCl zur Zersetzung des Kalkacetates an, so würde damit dieser erhebliche Nachteil des HCl -Verfahrens gegenüber dem H_2SO_4 -Verfahren beseitigt sein. Es ist nun tatsächlich möglich, essigsauren Kalk mit gasförmiger Salzsäure zu zersetzen und dabei eine Rohessigsäure zu erhalten, welche bezüglich ihres Gehaltes an CH_3COOH der nach dem Schwefelsäure-Verfahren erhaltenen bedeutend näher kommt, ihn aber doch noch nicht erreicht. Das Verfahren ist zuerst bei dem österr.-ung. P. No. 12421 beschrieben und wird nach diesem so ausgeführt, daß man den staubfreien essigsauren Kalk in stehende, von außen beheizte Retorten bringt und dabei einen Strom gasförmiger HCl , die event. vorher überhitzt ist, durchleitet und die entwickelte Essigsäure kondensiert.

Es ist auch versucht worden, Essigsäure nach einem ähnlichen Verfahren unter Ausnutzung von als Nebenprodukt erhaltener, gasförmiger HCl zu erzeugen, ohne daß aber das Resultat weder so gut wie nach dem Schwefelsäure-Verfahren, noch so billig wie dieses gewesen wäre. Die Abnutzung der Apparatur ist nach diesem Verfahren eine bedeutende, und schließlich resultiert eine stark Salzsäure enthaltende Rohessigsäure, deren endgültige Aufarbeitung auf chemisch reine Essigsäure bei weitem nicht so einfach ist als bei jener, welche aus dem Schwefelsäure-Verfahren gewonnen wurde. Außerdem dürfte es in den meisten Fällen rationeller sein, die zurzeit sehr begehrte und gut bezahlte, gasförmige Chlorwasserstoffsäure, wo sie als Nebenprodukt auftritt, von Wasser absorbieren zu lassen und als wässrige Salzsäure zu verkaufen.

Schwefelsäure-Verfahren. — Während bis 1870 das Salzsäure-Verfahren fast ausschließlich ausgeübt wurde, hat sich seit dieser Zeit in fast sämtlichen Essigsäurefabriken des In- und Auslandes das Schwefelsäureverfahren allgemein eingebürgert. Dasselbe unterscheidet sich vom Salzsäure-Verfahren nicht nur durch die Verwendung von Schwefelsäure anstatt Salzsäure, sondern auch die Arbeitsmethode und auch die Arbeitsergebnisse sind durchaus verschiedene. Während bei der Zersetzung des

essigsauren Kalkes mit Salzsäure Rührwerke überhaupt nicht erforderlich sind, weil das Reaktionsprodukt auch nach dem Abtrieb der Essigsäure flüssig bleibt und dieselbe deshalb bis auf gewisse unvermeidliche Reste abgibt, sind zur Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Schwefelsäure sehr stark gebaute Rührwerksapparate erforderlich, weil das Reaktionsprodukt nach erfolgter Umsetzung eine feste Masse bildet, welche die Essigsäure nur beim Umrühren in befriedigendem Maße abgibt. Ein zweiter Unterschied liegt darin, daß bei der Salzsäure-Zersetzung Nebenreaktionen kaum auftreten, weil die Zersetzung infolge des Wassergehaltes der Salzsäure in Verdünnung vorgenommen wird. Beim Schwefelsäure-Verfahren dagegen wird die Zersetzung in konzentrierter Form beider Produkte durchgeführt.

Der essigsaure Kalk enthält, wie früher schon erläutert, nicht unerhebliche Mengen organischer Produkte (Aldehydharze). Schon die bei der Zersetzung eintretende erhebliche Reaktionswärme gibt Veranlassung, daß gewisse Mengen dieser Verunreinigungen eine Reduktion von Schwefelsäure herbeiführen, so daß schweflige Säure als Nebenprodukt auftritt, abgesehen von der Bildung anderer, flüchtiger Verbindungen, welche zum Teil ins Destillat mit übergehen. Die nach dem Schwefelsäure-Verfahren erhaltene Rohsäure wird deshalb unter allen Umständen unreiner sein, als die aus dem Salzsäure-Verfahren erhaltene, bietet aber den Vorteil einer viel größeren Konzentration. Nehmen wir an, daß im holzessigsauren Kalk 10 % Wasser und 82 % Calciumacetat enthalten sind, und rechnen wir ferner, daß zur Zersetzung von 100 kg essigsaurem Kalk 60 kg Schwefelsäure von 66° Bé. erforderlich sind, und setzen wir eine Rohausbeute von 59 kg Essigsäure von 100 % aus 100 kg holzessigsaurem Kalk von 80—82 % ein, so müßten unter Zuaddierung des in dem holzessigsauren Kalk und der Schwefelsäure enthaltenen und mit überdestillierenden Wassers in Summa 73,5 kg Rohessigsäure aus 100 kg holzessigsaurem Kalk resultieren, also die gewonnene Säure

$$\frac{59 \cdot 100}{73,8} = \text{ca. } 80 \% \text{ig}$$

sein. Dieses wäre die höchst erreichbare Konzentration, wenn mit Schwefelsäure von 66° Bé. und mit essigsaurem Kalk von 10 % Wassergehalt und 80—82 % Acetatgehalt gearbeitet wird.

Tatsächlich erlaubt auch die Praxis, mit dem Schwefelsäure-Verfahren eine Rohessigsäure von 80 % Gehalt an organischen Säuren, berechnet als Essigsäure, zu erhalten.

Bei der Ausführung des H_2SO_4 -Verfahrens läßt man konzentrierte Schwefelsäure — meist in Form von 92 % iger Ware (66° Bé.) — auf essigsauren Kalk einwirken, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Einwirkung durch Umrühren gefördert und die H_2SO_4 gut über und in das Calciumacetat verteilt wird.

Die Reaktion ist eine exothermische. Die mit dem essigsauren Kalk in Berührung kommende Schwefelsäure setzt die in ersterem enthaltenen, organischen Säuren in Freiheit, unter gleichzeitiger Bildung von Gips und unter Abspaltung der im Calciumacetat enthaltenen harz oder pechartigen Massen. Dabei stellt das Reaktionsprodukt eine mehr oder weniger breiige Masse dar, in welcher bei ungenügendem Umrühren recht wohl Calciumsulfat, Kalkacetat, Schwefelsäure und jene organischen Massen nebeneinander existieren können.

Das Calciumacetat hüllt sich bei der Zersetzung mit einer Gipsschicht ein, die organischen Säuren verflüchtigen sich durch die Reaktionswärme, die organischen Massen werden in Substanz ausgeschieden und wirken nun ihrerseits, begünstigt durch die Reaktionswärme, auf ungebundene H_2SO_4 ein, diese, je nach der Temperatur, mehr oder weniger reduzierend und in SO_2 verwandelnd.

Die Intensität dieses Nebenprozesses hängt, wie sich aus obigen Ausführungen ergibt, von der Temperatur der Reaktionsmasse und der Wirksamkeit des Rührwerkes ab, d. h. der Innigkeit der Mischung zwischen Kalkacetat und Schwefelsäure.

Hätte man es in der Hand, jedem im Apparat enthaltenen Molekül Kalkacetat in der Zeiteinheit gerade die ihm zukommende Menge — nicht mehr und nicht weniger — H_2SO_4 zuführen zu können, so wäre das Eintreten obiger, SO_2 bildender Nebenreaktion nicht möglich.

Durch richtige Konstruktion des Rührwerkes, entsprechende Tourenzahl desselben und eine hierzu im richtigen Verhältnis stehende Menge der Reaktionsmasse, können wohl die durch ungenügendes Mischen geschaffenen Bedingungen zum Auftreten von Nebenreaktionen in ihrer Ausdehnung beschränkt, aber nicht vollkommen verhindert werden.

Dagegen ist es möglich, die Temperatur der Reaktionsmasse so zu halten, daß eine Einwirkung der reduzierend wirkenden, innerhalb der Masse abgeschiedenen, organischen Produkte auf noch vorhandene, ungebundene Schwefelsäure so gut wie nicht stattfinden kann, auch wenn örtlich eine ungenügende Mischung der aufeinander reagierenden Produkte eintritt.

Die Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger Säure bedeutet nun zunächst einen Materialverlust, denn die gasförmige SO_2 entweicht, sofort nach ihrer Bildung aus der Masse und findet nicht mehr Zeit, ihrerseits wesentliche Mengen Kalkacetat zu zerlegen. Es muß also ein Überschuß von H_2SO_4 zur Anwendung kommen, der die durch SO_2 -Bildung verloren gegangenen Mengen H_2SO_4 ersetzen muß.

Weiter wird durch die Reduktion der H_2SO_4 Wasser gebildet, welches sich dem Destillat beimischt, dieses verdünnend.

Ebenso löst sich die entwickelte SO_2 im Destillat, wirkt also gleichfalls verdünnend.

Mehrverbrauch an Schwefelsäure und eine Rohessigsäure von geringerem Gehalt an organischen Säuren ist die nächste Folge des beim Zersetzen von essigsauem Kalk mit konzentrierter Schwefelsäure auftretenden Nebenprozesses, ganz abgesehen von der Unreinheit der erhaltenen Rohessigsäure, ganz abgesehen von der Notwendigkeit, die SO_2 wiederum aus dem Destillat entfernen zu müssen.

Ein gut konstruiertes Rührwerk vorausgesetzt und ebenso die Innehaltung einer unschädlichen Temperatur in der Reaktionsmasse, gelingt es aber ohne Schwierigkeit, Kalkacetat mit konzentrierter Schwefelsäure zu zersetzen.

Anfangs bleibt die Masse pulverförmig, dann geht sie in einen leicht umzurührenden Brei über, wird allmählich durch Hydratbildung des Gipses zäher und zäher — wie Glaserkitt — und erfordert in dieser Periode viel Kraft zum Durcharbeiten. Der zähen Periode folgt wiederum der Übergang in den trockenen, pulverförmigen Zustand, welcher das Rührwerk viel weniger beansprucht.

Durch die Einwirkung der H_2SO_4 auf Kalkacetat wird Wärme frei, und diese genügt, um einen großen Teil der frei gemachten organischen Säuren (Essigsäure und ihre Homologen) aus dem Rührwerksapparat in den damit verbundenen Kühler überzudestillieren. Dies geschieht hauptsächlich in der breiigen und zähen Periode.

Die danach in der pulverförmigen Reaktionsmasse — deren Volum größer ist als das der vorausgegangenen Perioden — noch enthaltenen Mengen Essigsäure sind nur schwierig von dem Gips abzudestillieren, und trotzdem der Siedepunkt der Essigsäure nur bei $120^\circ C$. liegt, genügen nicht die im gespannten Dampf zur Verfügung stehenden Temperaturen (ca. 160°), um diese letzten Reste aus dem Rückstand zu gewinnen, wenigstens nicht, wenn die Destillation bei atm. Druck zur Ausführung gelangt.

Hierin liegt die zweite Schwierigkeit, die bei der rationellen Zersetzung des essigsauen Kalkes zu überwinden ist.

Der Prozeß der Kalkacetatzersetzung mittels Schwefelsäure zerfällt also in zwei Phasen, nämlich:

1. der Freimachung der organischen Säuren, verbunden mit der Bildung des Gipses, wobei Kalkacetat, Gips, freie H_2SO_4 , freie organische Säure und organische Produkte nebeneinander existieren;
2. dem Abdestillieren der freien, flüchtigen Säuren vom Gips, nachdem ein völliger Ausgleich zwischen den die Reaktionsmasse zusammensetzenden Produkten erreicht ist.

In der ersten Phase kommt es auf gute Durchmischung und niedere Temperatur an, in der zweiten ist eine hohe Temperatur die Hauptsache.

Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren verbleibende Rückstand setzt sich zusammen aus Gips, welchem $CaSO_3$ und auch CaS

— gebildet durch die Reduktionsvorgänge — beigemischt sind und deren Mengen von den zu Anfang in der Reaktionsmasse herrschenden Temperaturen abhängig sind. Neben Gips sind noch geringe Mengen Schwefelsäure und Kalkacetat vorhanden.

Bei mit direktem Feuer geheizten Apparaten kann es auch bei schlechter Durchmischung und bei ~~zu~~ hoher Temperatur vorkommen, daß neben diesen Prozessen noch ein dritter, nämlich der der Acetonbildung verläuft.

Der Prozeß der Acetatzersetzung mittels H_2SO_4 ist also nicht so einfach, wie dieses auf den ersten Blick erscheint.

Ein rationell konstruierter Apparat zur Zersetzung von essigsaurem Kalk mit Schwefelsäure muß deshalb eine gute Mischung der Reaktionsmasse, eine niedrigere Temperatur derselben in der ersten Phase und eine hohe in der zweiten Phase zulassen — Ansprüche, die nicht jedes beliebig geheizte Rührwerk erfüllt.

Als Heizmittel für Apparate dieser Art käme in Betracht:

1. direktes Feuer, sei es als ein einfaches Rostfeuer (Planrost, Treppenrost usw.), sei es als Halbgas- oder Gasfeuerung,
2. Bäder irgend welcher Art,
3. überhitzte Luft oder Gase,
4. überhitztes Wasser,
5. gespannter oder überhitzter Dampf.

Wir haben gesehen, daß der Zersetzungsprozeß am Ende eine hohe, am Anfang eine niedrigere Temperatur gebraucht. Man muß also imstande sein, die hohe Endtemperatur schnell beseitigen zu können, ehe man mit der neuen Operation, die anfangs niedrigere Temperatur erfordert, beginnt.

Dieser Bedingung genügt direktes Feuer als Heizmittel am allerwenigsten. Bei dieser Beheizungsart muß der Zersetzungskessel stets in einen Ofen eingemauert werden, dessen Mauerwerk allmählich mehr oder weniger glühend wird und bleibt und dessen Strahlungswärme dann ständig — gleichgültig, ob der Prozeß sich in Phase 1 oder 2 befindet — auf den Kessel und dessen Inhalt einwirkt.

Die Temperatur der Reaktionsmasse ist daher bei mit Feuer geheizten Apparaten in Phase 1 — bedingt durch die nicht zu entfernende und nicht zu beeinflussende, strahlende Wärme des Mauerwerks — viel zu hoch, und als Folge davon tritt Reduktion von Schwefelsäure zu SO_2 und H_2O , ja sogar bis H_2S auf und daneben event. noch Acetonbildung. Diese Reduktionsvorgänge treten bei mit Feuer beheizten Apparaten so intensiv auf, daß statt der theoretisch erforderlichen 53,9 kg Schwefelsäure für 100 kg essigsaurem Kalk von 80—82 % in der Praxis ca. 70 kg, also 130 % der Theorie verbraucht werden. Dieser Mehrverbrauch an Schwefelsäure hat zur weiteren Folge, daß man eine sehr unreine Rohessigsäure erhält, welche statt dem möglichen Gehalt von 80 % an orga-

nischen Säuren nur einen solchen von 72 % hat, die außerdem beträchtliche Mengen SO_2 und H_2S enthält, deren Entfernung weitere Nachteile nach sich zieht, und die wesentlich geringere Ausbeuten an Eisessig ergibt als eine Rohsäure von 80 %, die keine oder nur minimale Mengen SO_2 enthält.

Es ist klar, daß direkt gefeuerte Apparate nicht das Ideal eines Kalkacetatzersetzungsapparates darstellen.

Dem direkten Feuer naheliegend, ist die Anwendung irgendwelcher Bäder, z. B. solche aus leicht schmelzbaren Metallen, Fetten, Kohlenwasserstoffen von hohem Siedepunkt usw. Diese lassen ebenfalls die totale Entfernung der Heizung nach Vollendung von Phase 2 und Übergang in Phase 1 nicht oder nur unter Umständen zu, die eine praktische Verwendung solcher Bäder einfach ausschließen. Dazu kommt noch, daß die Wärmeübertragung von Bädern dieser Art infolge mangels einer genügenden Zirkulation sehr träge verläuft, und auch die Temperaturdifferenz naturgemäß eine viel niederere als bei Anwendung von direktem Feuer ist. Die Leistungen von mit Bädern beheizten Apparaten sind deshalb geringer als solche für direktes Feuer, und da ersteren auch die gleichen Übelstände der direkten Feuerung anhaften, so können Bäder als Heizmittel für Kalkacetatzersetzungsapparate ernstlich nicht in Frage kommen.

Viel günstiger stellt sich die Beheizung mittels überhitzter Luft oder anderer, in besonderen Überhitzern erzeugter, heißer Gase, sobald dieselben mit Hilfe von Gebläsen, Kompressoren oder ähnlichen Apparaten zugeführt werden und die Wärmeübertragung ohne Zuhilfenahme von Mauerwerk, also durch Doppelböden usw. geschieht. Luft wird von einem Gebläse angesaugt, durch einen Überhitzer gepreßt, hier auf bestimmte, kontrollierbare Temperatur erhitzt und dann an die Heizstelle durch Leitungen geführt. Hier gibt die Luft ihre Wärme durch Metallwände an die Reaktionsmasse ab und geht dann in den Kreislauf zurück.

Eine Heizung dieser Art würde allen obengenannten Bedingungen entsprechen und deshalb anwendbar sein. Nun ist aber eine solche Anlage keine einfache, und auch der Betrieb damit ist nicht einfach. Außerdem ist der Transmissionskoeffizient zwischen heißer Luft und dem pulverförmigen, wenig bewegten Kesselinhalt nur ein geringer (ca. 10 Kal. pro 1 qm Heizfläche, 1° Temperaturdifferenz und 1 Stunde), wodurch so beheizte Apparate nur geringe Leistungen haben, also teure Anlagen erfordern, ähnlich den mit Bädern beheizten.

In neuerer Zeit hat man überhitztes Wasser als Heizmittel zur Erzeugung leicht regulierbarer hoher und gleichmäßiger Temperaturen in manchen Industrien angewandt. Die Heizanlagen für überhitztes Wasser arbeiten ganz ähnlich den Warmwasserheizungen, d. h. das Wasser zirkuliert in einem geschlossenen Rohrsystem, an dessen tiefstem Punkte die Wärmezufuhrstelle (Feuerung) und an dessen höchstem Punkte die

Wärmeabgabestelle liegt. Beide Heizungsarten unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß in Warmwasserheizungen niemals eine höhere Temperatur als 100°C ., in Anlagen für überhitztes Wasser dagegen Temperaturen von z. B. 400°C . und mehr herrschen können. Entsprechend dieser hohen Temperatur ist auch der Innendruck im Heizsystem ein bedeutender, und darin und in den hohen Anlagekosten einer solchen Heizeinrichtung liegt einer der Gründe, warum dieselbe für die Kalkacetatzersetzungsapparate, trotzdem sie sonst in bester Weise allen Bedingungen der Regulierbarkeit für Phase 1 und 2 genügt, nicht allgemein eingeführt worden ist und auch nicht wird.

Aber nicht allein die durch den hohen Innendruck bedingte Betriebsgefahr, auch nicht der hohe Anschaffungswert würden die Ursache für die relativ geringe Ausbreitung dieser Heizungsart sein, wenn nicht — und dies trifft auch für alle anderen vorhergenannten Beheizungsarten zu — ein anderes System vorhanden wäre, welches alle die Vorteile der Heizung mit überhitztem Wasser besitzt, ohne aber dessen Nachteile — enormen Druck im Heizkörper, kostspielige Anlage — aufzuweisen.

Diese Beheizungsart besteht in der Verwendung von gespanntem oder auch überhitztem Dampf.

Um letzteren gleich zu erledigen, sei bemerkt, daß sich überhitzter Dampf als indirekter Wärmeträger durch Metallwände infolge seiner gasartigen Eigenschaften noch nirgends bewährt hat. So günstig er auch bei direkter Einführung wirkt, so wenig wirksam ist er, wenn es gilt, die ihm inwohnende Wärme indirekt durch Metallwände zu übertragen.

Es bleibt also nur noch übrig, den gespannten Dampf von 6—8 Atm. Überdruck auf seine Verwendungsfähigkeit zur Beheizung von Kalkacetatzersetzungsapparaten zu prüfen.

Oben wurde schon gesagt, daß es unmöglich ist, aus der Gipsmasse, die nach der Zersetzung verbleibt, die letzten Reste Essigsäure durch Beheizung mit gespanntem Dampf (Temperatur 160°C .) abdestillieren zu können, weil durch das geringe Wärmeleitungsvermögen des die abzudestillierende Essigsäure einhüllenden, mineralischen Rückstandes (Gipses) die Temperaturdifferenz zwischen dem Siedepunkt der Essigsäure (120°C .) und dem Heizmittel (Dampf von 160°C .) trotz des hohen Wärmetransmissionskoeffizienten zwischen Dampf- und Kesselinhalt (ca. 800 Kal.) nicht groß genug ist.

Da nun der Siedepunkt der Essigsäure unter Luftleere nicht bei 120°C ., sondern bei 70°C . liegt, so kann man durch Anwendung von Luftleere während des Destillationsprozesses die Temperaturdifferenz zwischen Heizmittel und Kesselinhalt von 40° auf $160-170 = 90^{\circ}\text{C}$. erhöhen, und die Praxis hat gezeigt, daß es unter Anwendung von Vakuum und von gespanntem Dampf von 6—8 Atm. Druck

als Heizmittel gelingt, auch die letzten Reste Essigsäure aus dem Gipsrückstand abzudestillieren.

Die im Jahre 1895 eingeführte Vakuumdestillation verdrängte nicht nur die bis dahin fast ausschließlich verwandten, direkt gefeuerten Zersetzungsapparate, sondern erlaubte auch die Konstruktion großer Apparate, so daß es möglich wurde, anstelle der bis dahin auf einmal verarbeiteten 300 kg Kalkacetat nun bis 1500 kg und mehr zu verarbeiten.

Wenn man bedenkt, welche einfache Konstruktion ein jeder mit Dampf geheizte Destillierapparat darstellt, und man ferner berücksichtigt, daß ein solcher die überhaupt zu erzielenden Ausbeuten an Essigsäure bei der Zersetzung von Kalkacetat mit H_2SO_4 und unter geringen Betriebskosten ergibt, so ist es begreiflich, daß gegenüber dem Verfahren der Zersetzung des essigsauen Kalkes mit konzentrierter Schwefelsäure unter Vakuum keines der anderen Verfahren aufkommen konnte, da keine der genannten Beheizungsarten diejenige durch Dampf in bezug auf Einfachheit, Billigkeit und Ausbeute an Produkten und Qualität derselben übertrifft.

Dr. K. v. d. Linde (D. R. P. 92418, am 29. Nov. 1909 ablaufend) gebührt das Verdienst, das Vakuum-Verfahren in die Essigsäureindustrie eingeführt zu haben, trotzdem es schon vor der Patenterteilung in etwas anderer Form von verschiedenen Firmen benutzt worden war.

Dr. K. v. d. Linde hatte erkannt, daß es nur bei einer hohen Luftleere (unter 160 mm Druck im Destillierapparat) möglich ist, die Essigsäure vom Gips, unter Verwendung von Dampf als Heizmittel, quantitativ abzudestillieren, während vor der Patentanmeldung des D. R. P. 92418 eine Luftleere geringeren und deshalb weniger wirksamen Grades zur Anwendung gekommen war.

Während das D. R. P. 92418 (Dr. K. v. d. Linde) die fast quantitative Abspaltung der Essigsäure bei der Zersetzung des essigsauen Kalkes mit Schwefelsäure durch die Anwendung von Vakuum ermöglichte und damit auch die Verwendungsmöglichkeit von Dampf als Heizmittel für die Apparate erreichte, suchte Dr. Behrens (D. R. P. 12199) dadurch zum Ziele zu gelangen, daß er die Zersetzung unter Bedingungen ausführte, die das Auftreten von freier Schwefelsäure ausschlossen oder zum mindesten eine Reduktion derselben unmöglich machten.

Dr. Behrens ging von dem alten Grundsatz der Chemie: „*corpora non agunt nisi fluida*“ aus und löste deshalb den essigsauen Kalk vor dem Zusatz von Schwefelsäure in einem passenden Lösungsmittel auf. Es ist naheliegend, daß als solches nur die Essigsäure selbst in Frage kommen konnte.

Dr. Behrens löst also den essigsauen Kalk in Essigsäure bestimmter Konzentration und setzt dann erst die zum Freimachen der organischen Säuren nötige Menge Mineralsäure zu.

Die ganze Reaktion vollzieht sich also unter Verdünnung, und unter den obwaltenden Bedingungen ist es ganz ausgeschlossen, daß freie Schwefelsäure durch die organischen Materien des essigsauren Kalkes zersetzt werden könnte.

Die Reaktion zwischen Kalkacetat und Schwefelsäure verläuft deshalb fast quantitativ, denn es gibt kein störendes Auftreten von freier Schwefelsäure neben Kalkacetat, Gips und organischen Materien. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Ausbeuten kommen denen nach dem Lindeschen Vakuum-Verfahren erhaltenen gleich, ja der Prozeß ist insofern noch einfacher, weil er nicht vom Vakuum-Betrieb abhängig ist, sondern in jedem einfachen, sogar mit Feuer beheizten Apparat ausgeführt werden kann.

Später veränderte Dr. Behrens das Verfahren D. R. P.-Anmeldung in der Weise, daß er nicht das Kalkacetat in Essigsäure löste, sondern die Schwefelsäure vor dem Zersetzungsprozeß damit verdünnte.

Dadurch wurden die gleichen Vorteile des vorher beschriebenen Verfahrens erreicht und weiter noch erzielt, daß sich die dem Zersetzungsprozeß vorausgehende und mit lebhafter Wärmeerwicklung verbundene Hydratierung der H_2SO_4 schon vor dem Zufluß der konzentrierten Schwefelsäure zum Kalkacetat abspielte, wodurch sich die erste Phase leicht und schnell bei niedriger Temperatur ausführen läßt.

Kurz, dem Verfahren „Dr. Behrens“ muß man die gleichen Vorteile zusprechen, die das Lindesche Vakuum-Verfahren charakterisieren, ohne wie dieses an Vakuumbetrieb und dampfbeheizte Apparate gebunden zu sein.

Man hatte auch gehofft, durch eine Trocknung des essigsauren Kalkes auf eine noch höhere Konzentration der Rohessigsäure und damit auf höhere Ausbeuten an wertvollem Eisessig zu kommen. Allein diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt und konnte sich nicht erfüllen, da eben das im Kalkacetat enthaltene 1 Molekül Kristallwasser erst bei Temperaturen entfernt werden kann, bei denen auch bereits schon Ketonbildung auftritt.

Beide Verfahren liefern also eine Rohessigsäure von 80 % Gehalt an flüchtigen, auf Essigsäure berechneten Säuren.

Während nun aber Linde und die anderen auf Vakuumbetrieb basierten Verfahren diese Rohsäure direkt aus Kalkacetat und konzentrierter Schwefelsäure erhalten, bedarf Behrens noch eines dritten Körpers zur Ausführung dieser Reaktion — der Essigsäure. Man ist also gezwungen, ein bereits fertiges Fabrikat immer und immer wieder durch den Betrieb zu führen, womit natürlich Verluste verbunden sind. Außerdem erfordert das Verfahren Behrens mehr Einzeloperationen, speziell die Verdünnung der Schwefelsäure resp. die Lösung des Kalkacetates in Essigsäure.

Da nun das Gesamtertragnis nach dem Behrensschön Verfahren keinesfalls besser als das des einfacher auszuführenden Vakuum-Verfahrens ist, so ist es begreiflich, warum sich das erstere, bis auf ganz vereinzelte Fälle, keinen Zutritt in die Essigsäureindustrie verschaffen konnte.

In dieser hat das Vakuum — Schwefelsäure-Verfahren siegreich alle anderen verdrängt — es ist zurzeit das weitaus beste Verfahren zur Herstellung von Rohessigsäure von höchstmöglicher Konzentration aus dem Graukalk des Handels, und es gibt kaum eine Essigsäurefabrik von Bedeutung, die es nicht in der einen oder anderen Form benutzte.

Darum soll hier auch nur dieses Verfahren näher behandelt werden, da keines der sonst beschriebenen Verfahren (z. B. Zersetzung des Kalkacetates mit SO_2 , mit Polysulfaten, Bisulfat usw.) in praktische Anwendung gekommen ist.

Zur Ausführung des Vakuum-Schwefelsäure-Verfahrens dienen gußeiserne Kessel, deren Inhalt für die Zersetzung von 200—1500 kg essigsauren Kalk pro Charge bemessen wird. Von der Chargengröße hängt auch die Form des Apparates und die Konstruktion der Heizvorrichtung ab.

Kleinere Apparate bestehen aus einem schalenförmigen, gußeisernen Kessel mit gußeisernem Deckel und gußeisernem, starkem Rührwerk. Die gußeiserne Schale ist von einer schmiedeeisernen umgeben und zwischen beiden zirkuliert der Heizdampf.

Die Einführung des Kalkacetates geschieht durch das geöffnete Mannloch. Die Entleerung des Rückstandes bewirkt man entweder auch durch dieses mittels Schaufel oder mit Hilfe eines zweiten, unteren oder seitlichen Mannloches, durch welches der Rückstand vom sich drehenden Rührwerk entleert wird. Apparate nach letzterem Typ verdienen den Vorzug.

Für größere Chargen werden die Durchmesser der Apparate viel zu groß, um noch durch Doppelböden beheizte, gußeiserne Schalen anwenden zu können.

Apparate dieser Art versieht man mit einem flachen gußeisernen Boden, in welchen Heizkanäle oder Heitzaschen eingegossen sind, wodurch die Gefährlichkeit von gußeisernen Doppelböden großer Durchmesser ohne Schwierigkeit vermieden und dennoch eine gute und leichte Wärmezufuhr gewährleistet wird.

Auf diesem Boden wird eine zylinderförmige Zarge aus Gußeisen aufgeschraubt, in die bei großen Leistungen gleichfalls Heizkanäle eingegossen sind.

Dieser Zylinder, welcher kurz über dem Heizboden ein Entleerungsmannloch besitzt, ist mit einem gußeisernen Deckel abgeschlossen, der mit einem Mannloch zur Einführung des Kalkacetates versehen ist, ferner mit den Öffnungen zur Einführung der Schwefelsäure, der die Antriebsvorrichtung für das Rührwerk und das kupferne Verbindungsrohr zwischen Zersetzungsapparat und Kühler trägt.

Dieses kupferne Verbindungsstück wird als Staubfänger ausgebildet, um das Mitreißen von Acetatstaub oder Gips in den Kühler zu verhindern.

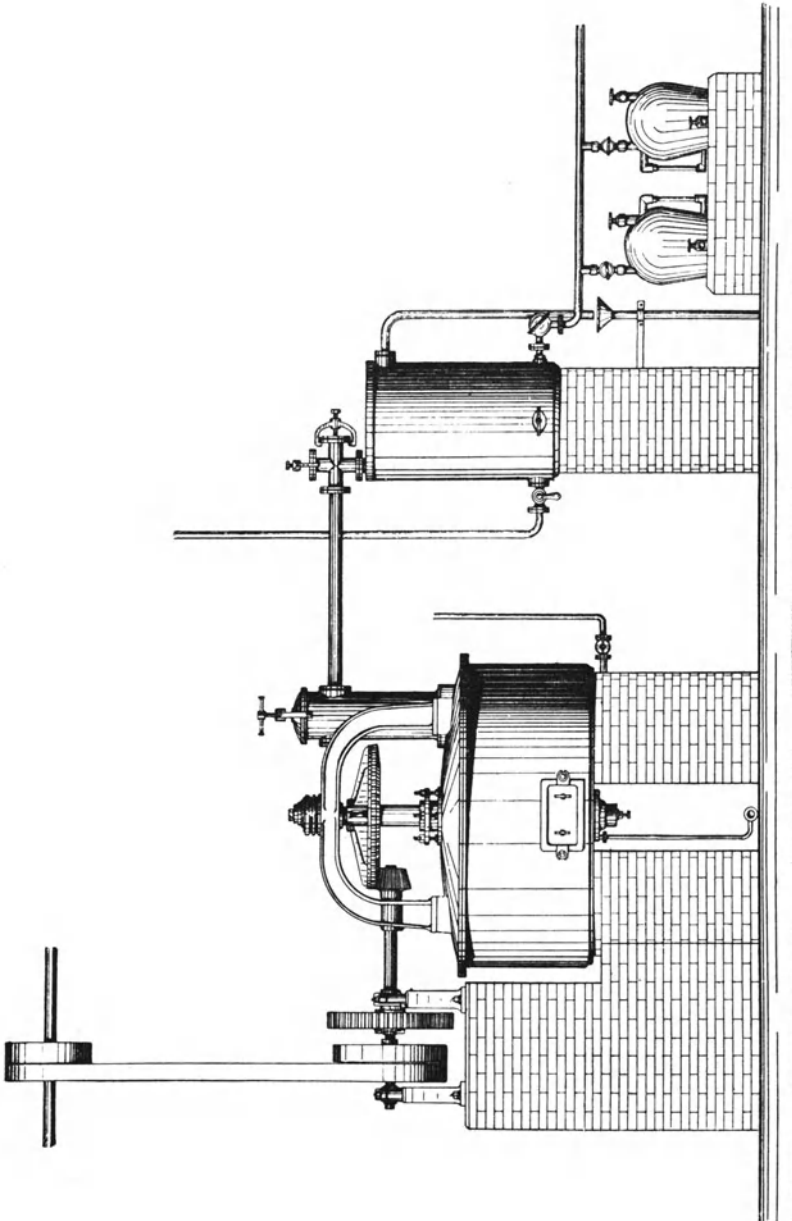


Fig. 41. Apparat zur Herstellung von Rohessigsäure aus essigsaurem Kalk und konzentrierter Schwefelsäure.

Als Material für die Kühler verwendet man meistens Kupfer, da Blei wenig mechanische Haltbarkeit besitzt. Als Form haben sich die sog. Schlangenkühler (siehe Fig. 41) noch immer am besten bewährt.

Der Kühler steht mit einer vakuumfesten Vorlage aus Kupfer oder Ton und diese mit der Luftpumpe, deren Luftzylinder in Bronze ausgeführt sein muß, in Verbindung, wobei zwischen Luftpumpe und Rezipienten noch ein Skrubber eingeschaltet ist, welcher der abgesaugten Luft event. mitgerissene Essigsäurespuren zum Schutze der Luftpumpe entzieht. Über dem Zersetzungsapparat befindet sich das Meßgefäß für die Schwefelsäure.

Behufs Herstellung der Rohessigsäure aus dem Kalkacetat von 80 bis 82 % wird dasselbe unter dem Gang des Rührwerkes durch das offene Mannloch eines solchen Zersetzungsapparates eingefüllt und dann gleichmäßig darin verteilt. Das Mannloch wird geschlossen und nun mit dem Zufließenlassen der Schwefelsäure, welche vorher in das Meßgefäß eingewogen oder darin abgemessen ist, begonnen.

In der ersten Phase, d. h. vor dem völligen Zufluß der Schwefelsäure und vor vollendeter Umsetzung des Acetates, wendet man keine Luftleere an, weil ein großer Teil der in Freiheit gesetzten organischen Säuren durch die Reaktionswärme überdestilliert und sich in dem Rezipienten in gekühltem Zustande ansammelt. Sobald die Schwefelsäure eingeflossen ist und sobald die Destillation nachläßt, wird der Apparat innen allmählich unter Luftleere gebracht und unter dieser die Destillation beendet. Darauf wird der Rückstand, der aus Gips, $CaSO_3$, CaS , freier H_2SO_4 , Spuren von Kalkacetat usw. besteht, durch die unteren Mannlöcher unter dem Gang des Rührwerkes entfernt. Es ist notwendig, diese Rückstände zu kontrollieren, d. h. den Gehalt an freier und gebundener Säure zu bestimmen. Je näher sich beide Analysenresultate liegen, desto vollkommener ist die Zersetzung gelungen.

Jede Operation der Zersetzung des Kalkacetates mit H_2SO_4 dauert, je nach Chargengröße, Größe und Wirkung der Heizflächen, je nach der mehr oder weniger guten Funktion der Rührwerke, dem Grade der Luftleere und der Temperatur des Heißdampfes, 3—12 Stunden, und werden unter normalen Bedingungen aus 100 kg Kalkacetat, unter Verbrauch von 60 kg Schwefelsäure von 66° Bé. (92 % ig), ca. 74—75 kg Rohessigsäure von 80 % Säuregehalt, berechnet als Essigsäure, neben 0,005 bis 0,05 % Gehalt an SO_2 erhalten.

Dieses „Rohessigsäure“ genannte Produkt hat meistens durch geringe Mengen mitgerissenen Acetates oder Rückstandes eine gelbliche bis bräunliche Färbung und enthält auch noch geringe Mengen suspendierte Mineralstoffe (Rückstand).

Wie oben schon erwähnt, beträgt der Säuregehalt zirka 79—80 % organische Säure, berechnet als Essigsäure, und 0,005—0,05 % SO_2 neben Spuren von H_2SO_4 und Kupfer, falls der Kühler aus diesem Material gebaut ist.

In Anbetracht der gelblichen Färbung findet dieses Erstlingsprodukt nur beschränkten Absatz, und zwar als Rohmaterial für andere Essigsäurederivate, wie Essigäther, Amylacetat usw.

Die Textilindustrie zeigt aber wegen der Färbung und wegen des Gehaltes von Spuren Mineralsäure keine Vorliebe für die Rohessigsäure, selbst wenn man sie auch farblos herstellt, wie dies durch Einbau von gut wirkenden Separatoren zwischen Zersetzungsapparat und Kühler möglich ist.

Apparate dieser Art verhindern wohl das Übergehen von Mineralstoffen in das Destillat, sie schlagen auch wohl einen Teil der schwer siedenden, färbenden Begleitprodukte nieder, sie vermögen aber nicht, eine völlig mineralsäurefreie Rohessigsäure gewinnen zu lassen.

Darum, d. h. zur Beseitigung der Reste Mineralsäure und der färbenden Bestandteile, unterwirft man jede bei der Zersetzung von Kalkacetat mit einer Mineralsäure erhaltene Rohessigsäure einer einfachen Redestillation mit Hilfe eines kupfernen Destillierapparates, der mit kupferner Schlange für Dampfheizung versehen und meistens mit einem Kühler aus Silber verbunden ist.

Kühler aus Ton, wie überhaupt alle Ton- resp. Steinzeugapparate haben sich in der Essigsäureindustrie nicht bewährt, weil sie den in Frage kommenden Temperaturen (120° C.) einfach nicht gewachsen sind und weil es unmöglich ist, sie dicht zu bekommen und vor allen Dingen dicht zu erhalten.

Kolonnen aus Steinzeug sind allerdings bei der ersten Anschaffung billiger als eine solche aus Kupfer. Wenn aber zwei Steinzeugkolonnen gesprungen sind, noch ehe man recht in Betrieb ist — und dies gilt auch für die Kühlschlangen aus Steingut —, dann sieht man schnell ein, daß kupferne Kolonnen resp. Kühler aus Silber nicht nur als solche billiger sind, sondern auch noch insofern verbilligend wirken, als bei ihrer Anwendung Betriebsstörungen nicht vorkommen, da sie absolut betriebsicher sind.

Ähnliches gilt auch für die Anwendung gußeiserner oder schmiedeeiserner Redestillierapparate für Essigsäure, ausgemauert mit Tonfliesen. Es ist unmöglich, diese Ausmauerung ganz dicht zu bekommen. Die Essigsäure dringt durch die Fugen zum Eisen, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entwickeln sich und erteilen nicht nur der Essigsäure einen merklichen Geruch, sondern es werden auch mit der Zeit die Fliesen von der Eisenwand abgestoßen.

Alle Versuche, das Kupfer als Baumaterial von Essigsäuredestillierapparaten durch billigere Materialien zu ersetzen, müssen bisher als gescheitert gelten, und dies trifft auch für den Ersatz von Kupferrohren für Kühl- und Heizzwecke durch solche aus Bronze, die angeblich länger halten sollen, zu.

Gut bearbeitetes Kupfer gilt zurzeit als das beste Baumaterial für Essigsäuredestillierblasen, für die zugehörigen Kolonnen und Kondensatoren, während für die Heizschlangen und Kühler Silber vorzuziehen ist, obgleich

auch Kupfer vollständig befriedigt, falls nicht auf metallfreies Destillat gesehen werden muß.

Handelt es sich nur um die Herstellung einer für technische Zwecke brauchbaren Essigsäure, frei von Mineralsäure und färbenden empyreumatischen Produkten, so wird die durch irgend ein Verfahren aus dem Graukalk erhaltene Rohessigsäure in einem der oben skizzierten Apparate (siehe Fig. 40, 43, S. 249, 271) einer zweiten, unter atm. Druck oder auch unter Luftleere (behufs Ausnutzung von Abdampf) ausgeführten Destillation unterworfen, wobei man die vorhandene Menge Mineralsäure vorher mit Soda übersättigt oder etwas Natrium- oder Kalkacetat zusetzt.

Auf diese einfache Weise behandelt man fast immer die mit wässriger Salzsäure erzeugten Rohessigsäuren, die ihrer geringen Konzentration (45—50 % Essigsäuregehalt) wegen selten auf Eisessig verarbeitet werden.

Die dagegen nach dem Vakuum-Schwefelsäure-Verfahren erhaltene Rohessigsäure, die 80 % organische Säuren enthält, wird fast niemals auf ausschließlich technische Essigsäure verarbeitet, sondern sie stellt das Rohmaterial zur Herstellung von chemisch reinem Eisessig, 96—100 %ig, für Zwecke der Industrie und Pharmazie und zur Herstellung von chemisch reiner Essigessenz (80 %) für Speisezwecke dar.

Der sog. Graukalk des Handels enthält neben Kalkacetat aber noch die Kalksalze der Propion- und Buttersäure. Diese Homologen der Essigsäure gehen mit in die Rohessigsäure über, und man kann rechnen, daß sie ungefähr 5 % der Essigsäure ausmachen.

Zweck der Reinigung der Rohessigsäure ist es:

1. das in der Rohessigsäure enthaltene Wasser als solches möglichst abzudestillieren, um die in derselben enthaltene Menge reine Essigsäure in Form von Eisessig, 96—100 %ig, zu erhalten;
2. die nicht flüchtigen, organischen und anorganischen Begleitprodukte zu entfernen;
3. die Spuren SO_2 zu beseitigen;
4. die homologen Säuren aus den reinen Fraktionen auszuschcheiden.

Alle diese Aufgaben werden durch eine Rektifikation der Rohessigsäure in Kolonnenapparaten gelöst, welche im Prinzip den früher besprochenen periodischen Holzgeistrektifizierapparaten ähnlich, aber, entsprechend dem speziellen Zweck, doch anders ausgeführt sind. Ein solcher Apparat setzt sich, wie Fig. 42 zeigt, aus Blase, Kolonne, Kondensator und Kühler zusammen.

Die Praxis hat ergeben, daß nur mit Blasen von größerem Inhalte — 5000 bis 15000 Liter — gute Rektifikationsresultate erzielt werden können. Den Blasen gibt man entweder die Form von stehenden oder liegenden Zylindern, ohne daß man behaupten könnte, daß der einen oder der anderen Form ein besonderer Vorzug zukommt. Als Kondensator und Kühler dienen besondere Schlangenkonstruktionen. Es ist einleuchtend,

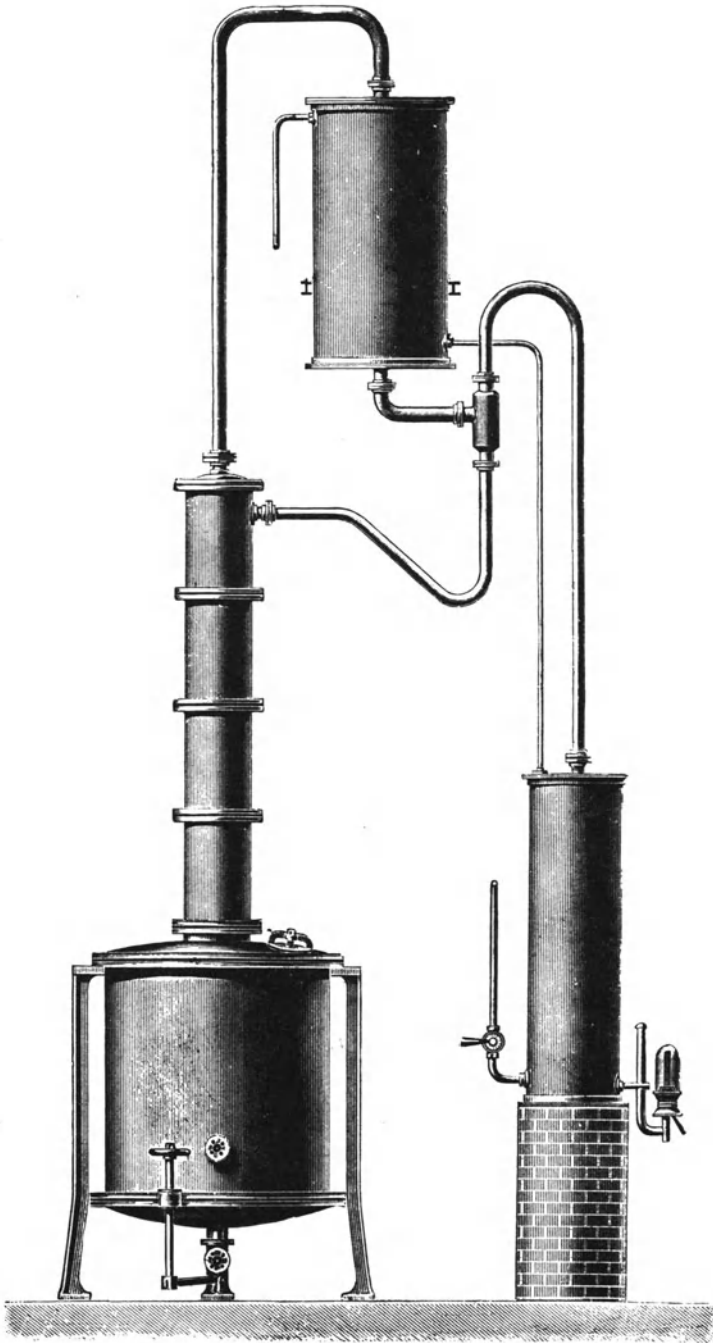


Fig. 42. Kolonnenapparat aus Kupfer zur Rektifikation der Rohessigsäure unter Zerlegung derselben in technische Essigsäure von 30–50% und Eisessig.

daß bei einem solchen, auf Metall äußerst lösend einwirkenden Körper wie Essigsäure die Materialfrage eine ungemein wichtige Rolle spielt, und nur bei wenigen Apparaten ist so viel hin und her probiert worden, wie gerade bei Essigsäurerektifikationsapparaten.

Bekanntlich stellt das Kupfer eines von denjenigen Metallen dar, welche bei Luftabschluß organischen Säuren gegenüber ziemlichen Widerstand zu leisten vermögen, und es ist deshalb begreiflich, daß man dieses als Baumaterial für die Konstruktion von Essigsäurerektifizierapparaten herangezogen hat. Wenn man sich aber nun die ziemlich großen Wandstärken vergegenwärtigt, welche bei diesen Apparaten anzuwenden sind, und außerdem die langen und mannigfaltigen Lötstellen betrachtet, so ist es wohl verständlich, daß nur bei äußerster Geschicklichkeit im Bau dieser Apparate befriedigende Resultate erzielt werden können.

Aber nicht nur die Geschicklichkeit des betreffenden, ausführenden Kupferschmiedes im Bau der Apparate, sondern auch die mehr oder weniger genügenden, mechanischen Einrichtungen der betreffenden Werkstatt sind von erheblichem Einfluß auf die Haltbarkeit. Sind aber alle diese Momente vorhanden, also geschickte und geübte Kupferschmiede neben modernen Einrichtungen, so bietet es durchaus keine Schwierigkeiten, recht haltbare und in jeder Beziehung befriedigende Essigsäureapparate aus Kupfer zu bauen.

Die Beheizung der Blase geschieht mittels einer kupfernen oder silbernen Heizschlange. Die Dampfzufuhr geschah früher, als noch kleinere Apparate in Anwendung waren, meistens mittels Doppelboden, und auch jetzt findet man noch manchmal diese veraltete Einrichtung. Diese Art der Beheizung ist eine sehr betriebsunsichere, weil es nicht ausbleiben kann, daß der Innenboden durch die Einwirkung der Säure allmählich schwächer wird. Da der Doppelboden aber für einen bestimmten Betriebsdruck gebaut worden ist, so kann es durch die ständige Schwächung des Innenbodens durch Säurefraß möglich werden, daß derselbe eines Tages dem Dampfdruck nicht mehr genügenden Widerstand leistet und auseinander getrieben wird. Hierdurch werden bei Rektifizierapparaten die aus Porzellan bestehenden Siebe der Kolonne zertrümmert, und können natürlich auch allerhand andere Unglücksfälle entstehen. Man ist deshalb dazu übergegangen, für die Beheizung dieser Apparate fast ausschließlich Schlangensysteme zu verwenden, welche aus gezogenen Rohren gearbeitet werden, wobei die einzelnen Rohrlängen durch besondere Verbindungen, welche absolute Dichtigkeit bedingen, aneinander geschlossen sind.

Als Blasenablaß benutzt man keine Hähne und auch keine Ventile, weil dieselben schon nach kurzer Zeit zerstört oder unbrauchbar werden. Hierfür hat sich ein Konusverschluß am besten bewährt. Außer diesem Abblaßstutzen und dem Dampf- und -ausgang vermeidet man jede unnötige Armatur an der Blase, weil solche nur zu Undichtigkeiten Ver-

anlassung gibt. Es ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß der untere Boden ohne Demontage der übrigen Teile des Apparates abgenommen werden kann, um bei einer Schlangenundichtigkeit die Schlange leicht herausnehmen und die Reparatur ausführen zu können.

Der Blasendeckel trägt nur ein Mannloch und in der Mitte den Halsansatz für die Kolonne. Dieselbe wird ebenfalls aus hartgelöteten Kupferzargen zusammengestellt, und ist das Innere derselben mit Porzellan-sieben ausgestattet, welche auf besonderen Kupferträgern ruhen. Diese Kupferträger sind beiderseits offene Zylinder, welche mit dem Kolonnenmantel konzentrisch gestellt sind. Der unterste Träger ruht auf einem eingesetzten Kupferring, und kommt alsdann auf diesem das erste Porzellan-sieb zu liegen. Es folgt dann ein zweiter Kupferring, und so setzt sich die Füllung fort, bis die erforderliche Anzahl von Sieben vorhanden ist. Um nun die Kolonne gegen Säurefraß zu schützen, füllt man den zwischen Kolonnenwandung und Siebträgern entstehenden Raum mittels Asbestes aus, wodurch der Kolonne Haltbarkeit gegeben wird. An Stelle von kupfernen Trägern und Porzellansieben kann man auch Tonträger und Tonsiebe verwenden, jedoch stellen sich diese nur wenig billiger als Porzellan und bringen meistens den Übelstand mit sich, daß sie nicht so akkurat gearbeitet sind wie Porzellansiebe, wodurch beim Rektifizieren leicht Unregelmäßigkeiten entstehen.

Die Kolonne steht mit dem Kondensator in Verbindung, welcher eine Schlange aus gezogenen Kupferrohren darstellt und dessen Abmessungen für den Verlauf der Rektifikation von großem Einfluß sind.

Der Kühler besteht ebenfalls aus einer Schlange aus gezogenen Kupferrohren, nur sind sämtliche Dimensionen entsprechend kleiner. Sollte man beabsichtigen, schon bei der ersten Rektifikation ein metallfreies Destillat zu erhalten, so stattet man den Kolonnenapparat mit zwei Kühlern aus und baut den einen aus Kupfer, den anderen aus Silber, beide sind durch entsprechende Armaturen sowohl direkt mit der Blase als auch mit dem Kondensator verbunden.

Das anfangs übergehende, SO_2 enthaltende Destillat geht durch den Kupferkühler, das SO_2 freie Destillat durch den Silberkühler.

Den Kühler stellt man so hoch, daß man von demselben aus die Destillate nach den Sammelbottichen verteilen kann, von denen aus die fertigen Produkte direkt in die Versandgefäße (Glasballons, Holzfässer) oder auch behufs Redestillation in die Blasen anderer Destillier- oder Rektifizierapparate gelangen.

Essigsäure ist kein angenehm zu fördernder Körper, weshalb man die Bewegung der Halb- und Ganzfabrikate möglichst durch eigenes Gefälle ausführt.

Sobald die in der Blase verbleibende Flüssigkeit unter das Niveau der Heizfläche sinkt, hört die Destillation naturgemäß auf, und wird dieser

Punkt bei gut konstruierten Apparaten erreicht, wenn ca. 95—97 % der eingefüllten Menge als Destillat erhalten worden sind.

Der alsdann verbleibende Rückstand stellt eine mehr oder weniger dickflüssige, teerartige Masse dar, die aber noch 50—60 % flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure, enthält, daneben aber noch erhebliche Mengen mineralischer Produkte, welche aus den Kalkacetatzersetzungs-kesseln mit in das Destillat gelangt sind, und teerartige Körper.

Diese Rückstände verbleiben eine Zeitlang in der Blase und müssen dann durch eine besondere Destillation auf technische Essigsäure umgearbeitet werden.

Als ein ideales Rektifikationsergebnis müßte dasjenige gelten, welches aus 100 kg Rohessigsäure von 80 % Säuregehalt

20 kg Wasser und

80 „ Essigsäure von 100 %

erreichen ließe.

Wasser siedet bei 100° C., Essigsäure bei 119° C. Konstant siedende Hydratverbindungen der Essigsäure sind nicht beobachtet, ergo sollte man auf Grund der auf S. 199/202 erläuterten Rektifikationsgesetze ein solches Resultat erwarten können.

Theorie und Praxis gehen aber in diesem Falle nicht konform, denn es hat sich gezeigt, daß wässrige Essigsäurelösungen unter ca. 10 % Essigsäuregehalt sich kaum noch auf dem Wege der Rektifikation zerlegen lassen. Man kann deshalb auch nicht das in der Rohessigsäure enthaltene Wasser als solches, sondern höchstens in Form einer 10 bis 15 %igen Essigsäure abtreiben, und dies auch nur bei einer äußerst langsamen und unter großem Dampfaufwand ausgeführten Rektifikation.

In der Regel wird das Wasser aus der Rohessigsäure bei der Rektifikation in Form einer 30 %igen Essigsäure oder als ein 70 %iges Wasser, wenn man dies so nennen will, als Destillat erhalten.

Das Rektifikationsresultat ergibt also — ganz abgesehen von unvermeidlichen, aber geringen Verlusten — durchaus verschiedene Ausbeuten an wasserfreier Essigsäure (Eisessig), je nachdem das in der Rohessigsäure enthaltene Wasser in Form einer mehr oder weniger konzentrierten Essigsäure ausgeschieden wird.

Man hat es wohl durch eine entsprechende Konstruktion der Rektifizierapparate in der Hand, den Gehalt des ausgeschiedenen Wassers an Essigsäure in gewissem Sinne zu beeinflussen, meist aber ist der zulässige Gehalt der schwachen Essigsäure von der Marktfähigkeit derselben diktiert und man muß die Rektifikation so leiten, daß die Konzentration der schwachen Destillate den Ansprüchen des Konsums genügt.

In Deutschland beansprucht man für die technische Essigsäure meist 30 %, in den U.-St. von Nordamerika 28 % und in anderen Ländern wiederum einen anderen Gehalt.

Die nachstehende Zusammenstellung zeigt den Einfluß des Essigsäuregehaltes der Vorläufe auf die Ausbeute an Eisessig.

100 kg Rohessigsäure liefern an Destillaten (ohne Berücksichtigung von Verlusten):

Stärke der technischen Essigsäure (Vorlauf) %	Technische Essigsäure (Vorlauf) kg	Eisessig, von 100 % gerechnet kg	Ausbeute an Eisessig in Prozenten der ursprünglich angewandten Essigsäure von 100 %
15	23,50	76,50	95,62
30	28,57	71,40	89,28
45	36,36	63,40	79,25
60	50,00	50,00	62,50

Da der Eisessig meistens das am höchsten bewertete Destillat darstellt, so müssen die Rektifikationsapparate so gebaut werden, daß die Vorläufe möglichst wenig Essigsäure enthalten, und ebenso muß die Rektifikation selbst in diesem Sinne geleitet werden.

Oben wurde schon bemerkt, daß aber nicht nur das Wasser abzuschcheiden ist, sondern auch die Essigsäurehomologen und außerdem noch nicht flüchtige, organische und anorganische Produkte. Letztere bleiben als Rektifikationsrückstand, und bildet deren Entfernung keine Schwierigkeiten.

Nun bleibt nur noch die Beseitigung der Essigsäurehomologen und sonstiger organischer, mit der Essigsäure flüchtiger Produkte zu besprechen übrig.

Nach den Untersuchungen von Fitz (B. 1146) und Hecht (A. 209, 319) destilliert aus einem Gemisch von Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure und Wasser stets die Capronsäure zuerst, dann folgt die Buttersäure und schließlich die Essigsäure.

Ein ähnlicher Vorgang spielt sich bei der Rektifikation der Rohessigsäure gleichfalls ab, indem das zuerst übergehende Wasser derselben einen Teil der Essigsäurehomologen mit hinwegführt, so daß sich der Vorlauf — die wässrige Essigsäure — naturgemäß mit diesen Fremdsäuren anreichert.

Sobald nun alles Wasser in Form einer 15—30 %igen Essigsäure aus der Rohessigsäure abdestilliert ist, verbleibt nur noch die wasserfreie Essigsäure plus allen bis dahin nicht überdestillierten Verunreinigungen.

Zu diesem Zeitpunkt ändern die Fremdsäuren ihr Verhalten, indem sie bei Abwesenheit von Wasser der Essigsäure gegenüber nicht mehr als Vorläufe, sondern als Nachläufe auftreten.

So kommt es, daß ein Teil der Fremdsäuren in das zuerst übergehende schwache Destillat gelangt, während der größte Teil in dem

270 Aufarbeitung des essigsauren Kalkes auf Essigsäure und Aceton.

teerartig aussehenden Destillationsrückstand verbleibt und die Hauptmenge des Destillates — der Mittellauf — nur wenig oder gar nichts davon enthält.

Die Rektifikation der Rohessigsäure ergibt z. B. bei Aufarbeitung auf Eisessig in der Praxis:

1. ca. 1,75 % trübe Vorläufe, SO_2 haltig;
2. „ 27,00 „ wasserhelle, schwache Vorläufe von 30 %;
3. „ 68,25 „ wasserhellen Eisessig von 98 %;
4. „ 3,00 „ teerartig aussehende Rückstände, die noch ca. 50—60 % Essigsäure und Essigsäurehomologen, berechnet als Essigsäure, enthalten.

Von diesen Destillaten ist nur die sub 2 genannte wasserhelle, technische Essigsäure verkäuflich, wenn man nicht vorzieht, dieselbe durch eine nochmalige Rektifikation auf hochprozentige Essigsäure zu verarbeiten.

Nimmt man für die technische Essigsäure einen Gehalt von mindestens 30 % Essigsäure an, so sind aus 100 kg dieses Produktes durch eine nochmalige Rektifikation

ca. 80 kg Essigsäure von 15 % und
„ 20 „ „ „ 90 „

zu erhalten.

Da nun für eine 15 %ige Essigsäure selten Konsum vorhanden ist, so muß dieselbe auf andere Weise ausgenutzt werden, falls man die 30 %ige technische Essigsäure in obigem Sinne verwerten will.

Diese Ausnutzung besteht entweder in der Überführung in Natriumacetat (siehe S. 245) oder in Kalkacetat, welches in den Betrieb zurückkommen würde.

Hier können nur die jeweilig vorhandenen, lokalen Bedingungen entscheiden, ob es besser ist, die 30 %ige technische Essigsäure zu verkaufen oder auf Natriumacetat umzuarbeiten oder Kalkacetat daraus zu regenerieren.

Das zweite Produkt der Rohessigsäurerektifikation — die konzentrierte Essigsäure von 96—98,5 % CH_3COOH — ist meist noch nicht verkaufsfähig, denn sie enthält neben geringen Mengen Kupfer, welches aus dem Kühler stammt, auch noch Spuren von Ameisensäure und vor allen Dingen auch noch höher siedende Homologen der Essigsäure, welche den Reinheitsgrad störend beeinflussen.

Den Metallgehalt kann man durch Verwendung von Silber als Baumaterial für alle Apparateile, die nach dem Kondensator folgen, vermeiden.

Um nun aus der entsprechenden Fraktion des technischen Eisessigs von 96—98,5 % einen chemisch reinen Eisessig von 99—100 % oder einen pharmakopöegerechten von 96 % zu erzeugen, oxydiert man das weiter zu verarbeitende Destillat mit geringen Mengen Kaliumpermanganat. Diese Operation wird gewöhnlich in der kupfernen Blase eines besonderen „Feinsäureapparates“ (siehe Fig. 43) vorgenommen, welcher durch einen

silbernen Helm und ein silbernes Übersteigrohr mit einem silbernen Kühler verbunden ist. Man führt diese Destillation sehr schnell aus und separiert meistens nur etwas Vorlauf und Nachlauf, welche den Ansprüchen nicht genügen.

Die ganze Menge des Mittellaufes stellt chemisch reinen Eisessig dar, der nicht nur allen Proben der verschiedenen Pharmakopöen genügt,

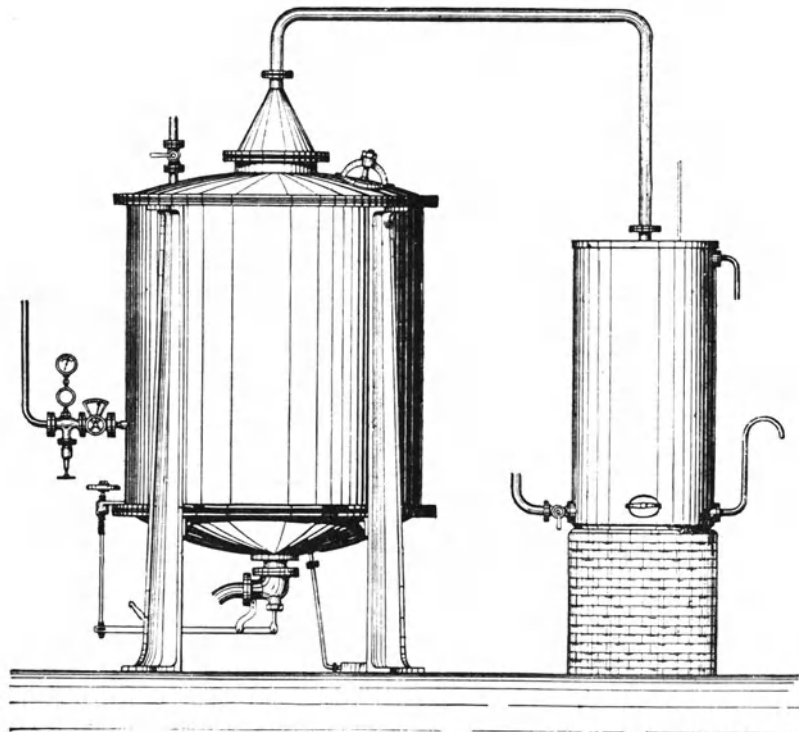


Fig. 43. Apparat zur Redestillation von technisch reinem Eisessig behufs Herstellung chemisch reiner Essigsäure, 96–100%ig (Feinsäureapparat).

sondern der auch in entsprechender Verdünnung einen reinen Geruch und Geschmack zeigt, eine Probe, die die Reinheit sicherer erkennen läßt als die Probe auf Permanganatbeständigkeit.

Das so erhaltene Destillat wird entweder als hochprozentiger, chemisch reiner Eisessig verkauft oder erst auf die Konzentration der Pharmakopöeware gebracht oder endlich auf 80% verdünnt, um als Essigessenz für Speisezwecke in den Handel gebracht zu werden.

Die aus dem Feinsäureapparat erhaltenen Vor- und Nachläufe kommen in die Rohsäurerektifikation zurück.

Es verbleiben nun noch als unfertige Produkte die dunkelgefärbten, mehr oder weniger dickflüssigen Rektifikationsrückstände. Dieselben enthalten 50—60 % flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure.

Der Aschegehalt dieser Rückstände — bedingt durch die im Rohessigsäurebetriebe aus den Zersetzungsapparaten mitübergegangenen Teile von Kalkacetat und Gips und vermehrt durch Kupferacetat — ist sehr beträchtlich, und da der Rückstand auch reich an hochsiedenden Essigsäurehomologen ist, so leuchtet ein, daß man durch indirektes Erhitzen mit Dampf allein die flüchtigen Fettsäuren nicht von den mineralischen Stoffen und den teerartigen trennen kann.

Auch eine Destillation mit freiem Feuer gibt wegen des Vorhandenseins der Mineralstoffe kein günstiges Resultat.

Es bleibt deshalb nur eine unter Luftleere und durch Dampfheizung ausgeführte Destillation der Rückstände behufs Regenerierung der darin enthaltenen, flüchtigen Säuren übrig.

Allein auch diese hat ihre, durch die Beschaffenheit der verbleibenden Blasenrückstände bedingten Nachteile.

Am besten gelingt die Regenerierung durch eine Destillation, ausgeführt unter Heizung mit gespanntem Dampf unter gleichzeitigem Einblasen von direktem Dampf. Dabei resultiert ein Destillat, welches der technischen Essigsäure beigemischt werden kann.

Damit wäre die Aufarbeitung der Rohessigsäure auf alle Handelsorten technisch reiner und chemisch reiner Essigsäure beendet.

Infolge der großen Wandstärken, welche die 4—12 cbm fassenden Kupferblasen der Rektifikationsapparate haben müssen, stellen sich diese Apparate nicht gerade billig. Man hat deshalb schon lange nach billigen Ersatzblasen gesucht, aber, wie schon oben erwähnt, bis heute noch keine brauchbare billige Konstruktion gefunden.

Aber es gibt jetzt einen vom Verfasser eingeführten Weg, der zwar nicht einen Ersatz der großen Kupferblasen ermöglicht, aber sie vermeiden läßt, und dieser Weg besteht in der kontinuierlich ausgeführten Rektifikation der Rohessigsäure.

Der obenbeschriebene Verlauf einer Rektifikation von Rohessigsäure hat gezeigt, daß sich eine Mischung von Wasser und Essigsäure, falls ersteres nicht in allzu großem Überschuß ist, durchaus den allgemein gültigen Rektifikationsgesetzen anpaßt.

Denkt man sich eine Mischung, bestehend aus 20 % Wasser und 80 % Essigsäure, auf den obersten Boden einer entsprechend konstruierten Kolonne eingeführt, und denkt man sich der eintretenden, flüssigen Essigsäure dampfförmige Essigsäure von ähnlicher Konzentration entgegenströmend, so wird sich die Hauptmenge des Wassers als der leichtest siedende Anteil nach oben in eine zweite, darüber montierte und mit Rückflußkühler und Kühler versehene Kolonne verflüchtigen, während die

entsprechend konzentrierte Essigsäure von Boden zu Boden in der ersten Kolonne nach unten fließt. Dabei begegnet sie immer konzentrierter werdenden Essigsäuredämpfen, die aus dem im dampfgeheizten Unterteil dieser Kolonne aufgesammelten Eisessig kontinuierlich entwickelt werden.

Auf diesem Wege von oben nach unten wird der zufließenden Rohessigsäure alles Wasser allmählich entzogen, und es gelangt schließlich in das indirekt mit Dampf geheizte Unterteil nur Eisessig. Von diesem wird nun immer und immer wieder derjenige Teil verdampft, welcher zur Durchführung der Rektifikation als Wärmeträger nach oben gesandt und von da wieder zurückgekühlt wird.

Diese zu verdampfende Eisessigmenge ist eine konstante, und nach einiger Zeit des Betriebes tritt ein Gleichgewichtszustand in der Weise ein, daß alle in den Apparat eintretenden Mengen von Wasser und Essigsäure diesen entweder in Form von schwacher Essigsäure aus dem Kühler der oberen Kolonne oder in Form von Eisessig aus dem Unterteil der unteren Kolonne — sei es als Flüssigkeit, sei es als Dampf — verlassen.

Die aus der ersten Kolonne, in welche die Rohessigsäure einfließt, nach oben auf den untersten Boden der zweiten Kolonne eintretenden Dämpfe der schwächeren Essigsäure machen den umgekehrten Prozeß durch, d. h. sie werden allmählich auf ihrem Wege nach oben immer wasserreicher, um endlich mit einem Essigsäuregehalt von 20—25 % aus dem Kühler der oberen Kolonne auszutreten.

Vom Unterteil der ersten Kolonne bewegt sich also Eisessigdampf nach oben, sich allmählich mit Wasserdampf anreichernd, während von oben nach unten sich verdünnte flüssige Essigsäure bewegt, die ihren Wassergehalt allmählich an die anfangs konzentrierten Essigsäuredämpfe abgibt, sich selbst allmählich zu Eisessig konzentrierend und sich in dieser Form im geheizten Unterteil ansammelnd.

Dieser Eisessig enthält nun noch alle Bestandteile des „Rückstandes“, d. h. die höher siedenden Essigsäurehomologen, die teerartigen Bestandteile und die Mineralstoffe.

Um ein reines Eisessigdestillat zu erhalten, muß die sich im Unterteil ansammelnde Essigsäure wieder verdampft werden, wobei die Mineralstoffe und Teerbestandteile als ein von Zeit zu Zeit zu entfernender Blasenrückstand verbleiben.

Ein Teil des Dampfes dient, wie oben beschrieben, der notwendigen Wärmezufuhr zur Unterhaltung der Rektifikation. Der andere Teil, und zwar der Hauptteil, wird durch ein besonderes Rohr entnommen und einer dritten Kolonne zugeführt, in welcher der Essigsäuredampf in ganz ähnlicher Weise wie vorher und gleichfalls kontinuierlich von den begleitenden Fremdsäuren befreit wird.

Ein Apparat dieser Art hat nur eine kleine Blase, deren Inhalt nur so groß zu sein braucht, um die Heizfläche zu fassen.

Weitere Vorteile bieten diese vorzüglich rektifizierenden, kontinuierlich arbeitenden Rohessigsäurekolonnenapparate noch dadurch, daß sie nicht abwechselnd mit Essigsäuredämpfen, flüssiger Essigsäure und Luft in Berührung sind, wie die periodischen, in welche bei der Füllung und Entleerung unvermeidlich immer Luft eintritt und dadurch die mit Essigsäure benetzten Kupferflächen oxydiert. Das Oxyd löst sich bei der nächsten Operation, und dadurch nutzen sich die teureren periodischen Apparate schneller ab als die billigeren kontinuierlichen, in die die Luft nur selten eintritt.

Natürlich eignen sich die kontinuierlichen Rohessigsäureapparate, die auch weniger Wartung und weniger Heizdampf erfordern, nur für größere Betriebe.

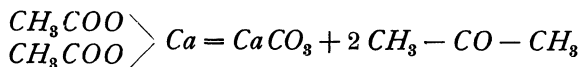
II. Herstellung von Aceton.

Außer zur Herstellung von Essigsäure werden große Quantitäten des holzessigsuren Kalkes zur Fabrikation von Aceton benutzt.

Dieses Produkt, welches in früheren Zeiten fast nur ein Präparat für wissenschaftliche Zwecke war, wird seit etwa 15 Jahren in der Technik in erheblichen Mengen gebraucht. Die Zelluloidindustrie bedarf des Acetons zur Gelatiniierung der Nitrozellulose, und einen noch größeren Konsumenten für Aceton bilden die Fabriken für rauchloses Pulver, dessen Konsum von Jahr zu Jahr steigt. Speziell die englische Regierung bedarf für ihr Kriegspulver bedeutender Mengen von Aceton, und wird daher ein großer Teil der in Deutschland fabrizierten Ware nach England exportiert, obgleich die englische Regierung selbst Acetonfabrikation betreibt.

Außerdem dient Aceton zur Herstellung von Jonon, Jodoform, Chloroform, zur Absorption von Acetylen und vielen anderen Zwecken. Nebenprodukte der Acetonfabrikation — wie die sog. Acetonöle — finden Verwendung zur Herstellung von Denaturierungsmitteln oder dienen direkt der Denaturierung von Spiritus für technische Zwecke. Das früher nur in kleinen Mengen produzierte Aceton stellt heute einen nicht unbedeutenden Marktartikel dar.

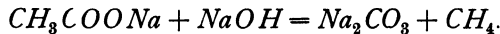
Sieht man von der Erwähnung von gänzlich veralteten Herstellungsarten des Acetons ab, so gehen die jetzt technisch ausgeübten — bis auf eine einzige — samt und sonders von essigsurem Kalk aus, welcher der trockenen Destillation unterworfen wird und dabei nach der ganz allgemein gültigen Formel der Ketonbildung aus fettsauren Salzen



in Aceton und kohlen-sauren Kalk übergeht.

Unterwirft man den holzessigsuren Kalk dieser Ketonbildung, so treten infolge der Nebenbestandteile des essigsuren Kalkes natürlich

auch Nebenreaktionen auf, und es sind vor allen Dingen die organischen Begleiter, sowie die stets vorhandenen Kalksalze der Essigsäurehomologen, welche hierzu Veranlassung geben. Bei der zur Zersetzung des essigsauren Kalkes notwendigen Temperatur von ca. 400°C . verkoken die organischen Produkte unter Bildung von Teerölen und Gasen. Da der holzessigsaurer Kalk in den meisten Fällen auch mehr oder weniger überschüssigen Kalk zu enthalten pflegt, so tritt noch eine zweite Nebenreaktion durch Einwirkung dieses überschüssigen Kalkes auf den essigsauren Kalk ein, und zwar entstehen durch diese Reaktionen Kohlenwasserstoffe nach der allgemeinen Bildungsgleichung, wie solche die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Ätzalkalien auf die fettsauren Salze wiedergibt:

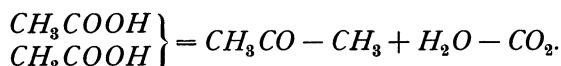


Da weiter neben der Essigsäure im holzessigsaurer Kalk auch noch höher molekulare Fettsäuren der Ameisensäurereihe enthalten sind, so treten diese ebenfalls in Reaktion unter Bildung höherer Ketone. Außer diesen bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes entstehenden primären Produkten werden auch noch eine Anzahl sekundärer Nebenprodukte bei dem Prozeß selbst gebildet, und zwar teils durch lokale Überhitzung, teils dadurch, daß schon fertig gebildete Produkte über glühende Metallflächen streichen und weiteren Zersetzungen unterliegen. Alle diese Momente spielen bei dem Ausbringen an reinem Aceton aus holzessigsaurer Kalk eine erhebliche Rolle, und es darf deshalb nicht wundernehmen, wenn es bei dieser Operation nicht gelingt, die theoretische Ausbeute zu erreichen.

Nach der Theorie können aus 100 kg holzessigsaurer Kalk von 80—82 % im Maximum ca. 30 kg Aceton gebildet werden, vorausgesetzt, daß in 100 kg Kalk wirklich 80 kg essigsaurer Kalk enthalten sind. Es sind aber nach den Erfahrungen, welche die Essigsäureindustrie gemacht hat, in dem essigsauren Kalk mindestens 5 % Fremdsäuren enthalten, welche bei der trockenen Destillation höhermolekulare Ketone geben, die bei der Reindarstellung von Aceton in Form der sog. Acetonöle als Nebenbestandteile abfallen. Trotz vorsichtigen Arbeitens bei Durchführung dieser Operation, trotz Anwendung von überhitztem Dampf als Heizmittel, trotz aller bei der Rektifikation aufgewandten Mühe und Sorgfalt ist es bis jetzt nicht gelungen, aus 100 kg holzessigsaurer Kalk viel mehr als 20,2 kg reines Aceton zu produzieren, welches den hohen Ansprüchen, die die Pulverfabriken an diesen Artikel stellen, gewachsen ist. Die oftmals höher angegebenen Ausbeuten pflegen derart zustande zu kommen, daß dem Reinaceton ein Teil des mit großer Reinheit aus den Acetonölen isolierbaren Methyläthylketons beigemischt wird. Dieses ist zugänglich, sobald das Produkt für die Zelluloidfabrikation oder für andere

Zwecke Verwendung finden soll, für welche die Konsumenten nicht so hohe Ansprüche zu stellen pflegen, wie dieses die Pulverfabriken tun.

Oben wurde schon erwähnt, daß bisher nur ein einziges Acetonverfahren vorgeschlagen ist, welches nicht vom Kalkacetat ausgeht. Ein Vorschlag dieser Art rührt von Schiff (Wagners chem. Technologie 1895, S. 515, ferner die englischen Patente 2816/1898, 15907/1898, sowie das deutsche Patent 114196) her, und zwar geht derselbe von Essigsäuredämpfen aus. Dieselben sollen über Ba-Acetat oder ähnlich wirkende Acetate (z. B. Magnesiumacetat) geleitet werden, welche in von außen auf die Acetonbildungstemperatur geheizten Röhren unter Darbietung großer Oberflächen, verteilt auf Bimstein usw., ausgebreitet sind. Sobald das Gemisch von Essigsäuredämpfen und Wasserdampf mit dem Baryumacetat bzw. mit dem daraus gebildeten Baryumoxyd zusammentrifft, geht die Essigsäure unter Abgabe von CO_2 direkt in Aceton über nach der Formel



Diese Reaktion, welche an eine kontinuierliche Acetondarstellung denken ließe, geht aber durchaus nicht so glatt, wie dieses eben angedeutet wurde, denn erstens verläuft dieselbe, gleichgültig, ob man eine mehr oder weniger konzentrierte Essigsäure verarbeitet, niemals quantitativ, wie das Auftreten von Gasen (Äthan) und freier Essigsäure im Destillat beweisen.

Die Methode der Acetonherstellung direkt aus Essigsäuredämpfen, aus von Holzgeist befreiten Holzessigdämpfen würde vor derjenigen aus holzessigsaurem Kalk — gleiche Ausbeuten vorausgesetzt — den Vorzug haben, daß man aus dem Holzessig nicht erst Kalkacetat und daraus erst wieder Aceton herzustellen braucht.

Die Vorteile würden also in der Ersparung des Kalkes und in den Kosten der Eindampfung der Calciumacetatlösung zu suchen sein.

Sehen wir uns diese Kosten einmal an. 100 kg essigsaurer Kalk von 80—82 % erfordern theoretisch = 28,5 kg gebrannten Kalk von 100 % = ca. 30 kg von 95 % zur Bindung. Rechnen wir einen praktischen Mehrverbrauch von 5 %, so kommen auf 100 kg Kalkacetat von 80—82 % = 31,5 kg Kalk von 95 %, pro 100 kg 1,5 = 0,47 M. Weiter werden die Eindampfkosten der Calciumacetatlösung gespart. Das Acetat resultiert in einer ca. 25 %igen Lösung. Mithin sind pro 100 kg fertiges Produkt = 300 kg Wasser zu verdampfen, welche $300 \cdot 120 = 360$ kg Dampf oder $\frac{360}{7,5} = 48$ kg Steinkohle à 20 M. pro 1000 kg = 0,96 M. erfordern. Die Ersparnisse für Kalk und Kalkacetatverdampfkosten betragen demnach pro 100 kg Kalkacetat von 80 % = 1,43 M. Diese erhöhen sich durch Arbeitslöhne und Amortisationskosten der Anlage auf ca. 1,75 M.

Nun haben aber angestellte Versuche ergeben, das von 500 kg verdampfter Essigsäure von 10 % = 50 kg von 100 % nicht weniger als 30,9 kg

Essigsäure, gerechnet von 100 0/0, mit in das acetonhaltige Destillat übergangen. Wurde der in der Destillationsblase verbleibende Rückstand mit berücksichtigt, so betrug die Umsetzung ca. 19,4 0/0, d. h. von 50 kg Essigsäure von 100 0/0, angewandt als 10 0/0ige Lösung, blieben 9,4 kg Essigsäure von 100 0/0 im Blasenrückstand, 30,9 kg gelangten als freie Essigsäure mit in das acetonhaltige Destillat und nur 9,7 kg Essigsäure wurden umgewandelt, aber durchaus nicht in Aceton allein, dessen gesamte Menge nur 2,7 kg Aceton betrug und noch dazu enthalten in 427 kg Gesamtdestillat.

Um also die 2,7 kg Aceton zu gewinnen, müßten die 427 kg Gesamtdestillat — enthaltend ca. 7,5 0/0 Essigsäure und 0,63 0/0! Aceton — einer fraktionierten Destillation unterworfen und alsdann der essigsäurehaltige Rückstand entweder zurück in den Betrieb kommen oder auf Braunkalk — ein anderes Produkt dürfte es kaum ergeben — aufgearbeitet werden.

Diese Prozedur müßte immer und immer wiederholt werden, bis die Essigsäure völlig in Aceton — der Endzweck des Verfahrens — umgewandelt wäre.

Nehmen wir den ersten, einfachsten Fall an, also die Zurückführung der schwachen Essigsäure in den Betrieb, so müßten für die 2,7 kg Aceton nochmals mindestens 400 kg Wasser verdampft werden oder für 100 kg essigsäuren Kalk, welcher im praktischen Betriebe 20 kg Aceton ergibt, 2960 kg Wasser, welche $\frac{2960}{7,5} = \text{ca. } 400 \text{ kg}$ Steinkohle zum Preise von 8 M. erfordern.

Oben sahen wir, daß bei der direkten Herstellung des Acetons aus Essigsäure, berechnet pro 100 kg Kalkacetat oder 20 kg Aceton, nicht mehr als im ganzen 1,75 M. oder rund gerechnet 2 M. zu ersparen sind.

Diesen 2 M. steht aber bei Ausführung des direkten Verfahrens eine Mehrausgabe, gleichfalls berechnet auf 20 kg Aceton = 100 kg Graukalk, von mindestens 8 M. für Verdampfkosten der infolge der minimalen Umsetzung immer und immer wieder in den Betrieb zurückkehrenden, schwachen Essigsäurelösung gegenüber.

An einer Konkurrenz des direkten Verfahrens der Überführung von Essigsäure in Aceton mit dem Verfahren der Acetonherstellung aus Kalkacetat des Handels kann deshalb gar nicht gedacht werden, es sei denn, daß die Ausbeuten bei ersterem Verfahren entsprechend höhere waren.

Bei obigem Befund lieferten 9,7 kg umgesetzte Essigsäure von 100 0/0 im ganzen 2,7 kg Aceton, wobei die unvermeidlichen Acetonhomologen sogar noch mit eingeschlossen sind.

Theoretisch sollten die 9,7 kg Essigsäure von 100 0/0 = 4,68 kg und nicht 2,7 kg Aceton liefern.

Das Verfahren der direkten Überführung von Essigsäure in Aceton ergibt also nur ca. 58 0/0 der theoretisch möglichen Ausbeute.

Sehen wir nun zu, wie sich die Ausbeuteverhältnisse bei der Herstellung des Acetons aus Graukalk gestalten.

Die Praxis hat ergeben, daß aus 100 kg Graukalk von 82 % sicher 20 kg chemisch reines Aceton (also ohne Rechnung der Acetonöle) in vielen Fabriken erhalten werden.

100 kg Graukalk (82 %) enthalten 61—62 kg Essigsäure, welche 20 kg chemisch reines Aceton oder 25 kg inkl. aller ketonartigen Produkte ergeben, welche bei der Ausbeuteberechnung des direkten Verfahrens gleichfalls eingeschlossen sind.

Die Theorie erfordert aus 61—62 kg Essigsäure ca. 30 kg Ketone, erhalten werden 25 kg.

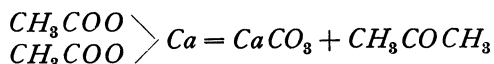
Das Verfahren der Acetonherstellung aus Graukalk ergibt also eine Ausbeute von 83,3 % der Theorie, das direkt von Essigsäure ausgehende nur eine solche von 58 %.

Diese wesentlich geringere Ausbeute an Aceton, die höheren Betriebskosten und noch mehrere andere Umstände haben dem Verfahren bisher keinen Eingang in die Praxis verschafft.

Kurz, das Verfahren der direkten Überführung von Essigsäuredämpfen oder Holzessigdämpfen ist zurzeit noch nicht betriebsfähig.

Alle in der Praxis ausgeübten Verfahren gehen nicht von Essigsäure, auch nicht von Holzessig aus, sondern bedienen sich des Graukalkes (80—82 %) als Rohmaterial, welches der trockenen Destillation unterworfen wird.

Obleich die Ketonbildung nach der Formel



bereits bei Temperaturen zwischen 150—200° C. spurenweise einsetzt, liegt die Temperatur, bei welcher die gesamte Menge des Kalkacetates zersetzt wird, bei ca. 400° C. Da nun Kalkacetat ein schlechter Wärmeleiter ist, so bietet das gleichmäßige Erhitzen größerer Kalkacetatmengen Schwierigkeiten, zumal ein Überhitzen an den Auflagestellen von schädlichem Einfluß ist.

Ein Umrühren des der trockenen Destillation zu unterwerfenden Kalkacetates ist also eine unumgängliche Notwendigkeit, wenn größere Kalkacetatmengen auf Aceton verarbeitet werden sollen.

Dieses ständige Umrühren während der Zersetzungsoperation bringt aber nicht nur ein bedeutendes Stäuben während der ganzen Dauer derselben mit sich, sondern auch das Entleeren des noch mehr stäubenden Destillationsrückstandes ist die Ursache der Bildung gewaltiger Staubmassen, die nicht nur den Arbeitsraum und die Umgebung der Fabrik mit dicken Staubschichten bedecken, sondern auch die Mannschaft stark belästigen. Auch erfordern die Rührwerksapparate ziemlich viel Kraft,

neigen leicht zum Zerspringen und bringen es mit sich, daß viel Staub mit in die Übersteigleitungen, in den Kühler und in das Destillat gelangt. Verstopfung der Übersteigleitungen und des Kühlers ist daher eine häufige Folge, ganz abgesehen von den Unbequemlichkeiten, die die häufige Reinigung dieser Teile mit sich bringt.

Trotz alledem arbeiteten aber noch bis vor wenigen Jahren fast alle Acetonfabriken mit solchen Rührwerksapparaten. Diese hatten die Form von zwei aufeinander geschraubten, flachen, mit direktem Feuer beheizten Schalen aus Gußeisen, wie solche durch Fig. 44 dargestellt sind.

Im allgemeinen bewegen sich die Einlagechargen zwischen 120 und 300 kg, und ist es bei der Natur des Prozesses einleuchtend, daß die Schichthöhe des holzessigsuren Kalkes keine allzu große sein darf, und daß das Rührwerk sehr gut funktionieren muß, damit nicht ein Festbrennen an dem überhitzten Boden des Kessels stattfindet und auch die einzelnen Teilchen des holzessigsuren Kalkes möglichst oft und in möglichster Gleichmäßigkeit über die erhitzten Flächen geleitet werden.

Der aufgewirbelte Staub gelangt bis in den Kondensator und verunreinigt nicht nur das Destillat, sondern kann auch bei geringer Aufsicht schlechter Konstruktion der Apparate und mangelnder Sorgfalt im Reinhalten der Apparate leicht zu Verstopfungen führen, deren Folgen bei einem so feuergefährlichen Produkt recht unangenehme sein können.

Zwischen dem Zersetzungsapparat und dem Kühler ist noch ein Staubfänger einzuschalten, welcher, gegenüber dem bei der Essigsäurefabrikation benutzten, ganz erheblich größer gebaut werden muß.

Die Beheizung dieser Acetonkessel geschieht ganz ausschließlich mit direktem Feuer. In den Anfangszeiten der Acetonfabrikation wurde um den eigentlichen Acetonkessel häufig ein zweiter Kessel gelagert und der Zwischenraum beider Kessel mit geschmolzenem Blei ausgefüllt. Dieser äußere Kessel diente dann als Heizbad, sog. Bleibad, für den Innenkessel, um eine gleichmäßige und konstante Erwärmung des Innenkessels zu erzielen. Die Vorrichtung hat aber wohl in allen Betrieben Enttäuschungen hervorgerufen, denn nach einiger Zeit des Betriebes geht die geschmolzene Bleimasse durch die ständig hinzutretende Luft ganz allmählich in Bleioxyde über, so daß der Inhalt des Bleibades mit der Zeit vollständig fest wird und von einem flüssigen Metallbad nicht mehr die Rede sein kann. Die Folge davon ist, daß Überhitzungen ebensogut möglich sind, und daß außerdem der Kohleverbrauch ein ganz erheblich größerer wird. Man hat deshalb diese Beheizungsart endgültig beiseite gestellt, und arbeiten wohl sämtliche Fabriken mit direkter Beheizung der gußeisernen Schalen.

Die Art und Weise der Feuerungsanlage spielt nun bei dieser Fabrikation eine wichtige Rolle. Unrichtig angelegte Feuerungen können die gußeisernen Schalen schon in kurzer Zeit durch Stichflammenwirkung unbrauchbar machen, indem die Schalen aufreißen. Bei Anlage von

Feuerungen für Acetonschalen ist für eine durchaus gleichmäßige Beheizung Sorge zu tragen, und wird diese am besten dadurch erreicht, daß

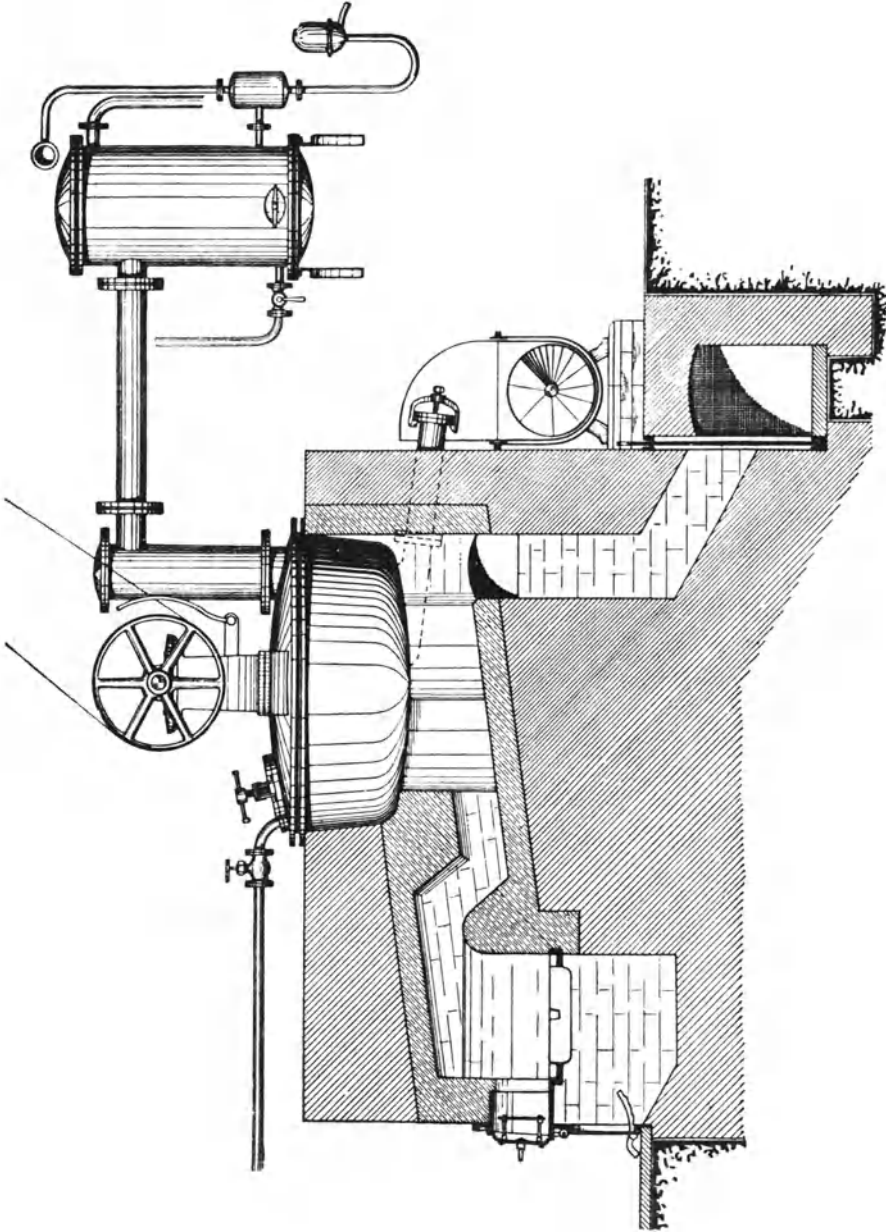


Fig. 44. Apparat zur Herstellung von Rohaceton durch Zersetzen von essigsaurem Kalk in mit direktem Feuer beheizten gußeisernen Rührwerken.

man den Heizraum zunächst recht groß anlegt, so daß die Feuerungsgase erst dann unter die Schalen gelangen, nachdem die direkte Flamme vollständig gebrochen ist und nur die flammenlosen Gase als Heizmaterial fungieren.

Das Anheizen muß vor allem das erstmal äußerst langsam und vorsichtig geschehen, damit das Mauerwerk nicht springt und die Gußschalen ganz allmählich der Zersetzungstemperatur von ca. 400°C . zugeführt werden. Sobald die Schale ganz dunkle Kirschglut angenommen hat, beginnt man mit dem Einfüllen des essigsauren Kalkes. In kleinen Betrieben geschieht dies in den meisten Fällen direkt aus den Säcken, womit natürlich allerhand Staubbelästigung verbunden ist. In größeren Anstalten jedoch richtet man die Kalkacetatlagerung so ein, daß sich über dem Zersetzungsraum ein Kalklager befindet. Während der Apparat noch im Betriebe ist, wird die demnächst zur Verarbeitung gelangende Einlagecharge an Kalk bereits in einem Holztrichter zusammengefüllt. Dieser Holztrichter ist fahrbar und hat unten eine Schieberöffnung, die bei der Entleerung mit einem Fülltrichter in Verbindung gebracht werden kann, welcher den Kalk direkt in den darunter befindlichen Zersetzungsapparat durch das geöffnete Mannloch gelangen läßt.

Nach erfolgter Einfüllung wird das Mannloch am besten mittels Lehmverschlusses abgedichtet und das Rührwerk in Gang gebracht. Es dauert nicht lange und aus dem Luftrohr des Kühlers, welches man gewöhnlich nach dem Schornstein oder ins Freie führt, treten weiße Nebel auf, ein Zeichen, daß die Operation bereits im Gange ist. Dieses „Blasen“ läßt nach, sobald das erste Destillat aus dem Kühler ausfließt, welches der Hauptsache nach aus dem Wasser besteht, welches zu 10% im Kalk enthalten ist. Dieses Wasser läßt sich aus dem Kalk durch Trocknen bei seiner Temperatur von 150° nicht entfernen und tritt erst bei über 150°C . liegenden Temperaturen aus. Dieses sog. Acetonwasser zeigt im Durchschnitt ein spez. Gewicht von 1,01—1,02, und findet diese Erhöhung des spez. Gewichtes ihre Erklärung durch mitgerissene und in Lösung übergegangene Teile von holzessigsaurem Kalk. Der Acetongehalt dieses Wassers zeigte nach einer Anzahl Durchschnittsanalysen ungefähr 3% , und zwar geschah die Bestimmung mit Hilfe der Messingerschen Methode (siehe Analytischen Teil), so daß auch andere die Jodoformreaktion gebende Körper mit titriert worden sind.

Nachdem das Wasser überdestilliert ist, tritt ein Stillstand im Destillationsprozeß ein, und muß in dieser Periode stark nachgefeuert werden. Diese Pausen dauern ca. 10—15 Minuten, und dann beginnt das eigentliche Rohaceton zu laufen, wobei sich die ablaufenden Quantitäten gegenüber der Wasserperiode zumeist erheblich verstärken. Während das Wasser meist schwach gelblich aus dem Kühlerausfluß austritt, zeigt das Destillat der eigentlichen Acetonperiode eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe und den intensiv charakteristischen Geruch des Rohacetons. Die Destillatmenge wird im weiteren Verlaufe der Abtriebsperiode schwächer, und schließlich tritt das Destillat nur noch in ganz geringen Mengen, zuletzt tropfenweise aus. In dieser Periode beginnen die Übergangsrohre bereits

zu erkalten, ein Zeichen, daß Dämpfe nicht mehr übergehen und die Operation beendet ist. Würde man in diesem Moment den Apparat öffnen, so wäre eine Entzündung der noch in denselben befindlichen Acetongase durch die eintretende Luft sicher. Es hat sich deshalb die Notwendigkeit herausgestellt, vor dem Öffnen des Apparates die noch darin befindlichen Gase durch Einblasen von direktem Dampf zu entfernen, nicht nur um höhere Ausbeuten zu erzielen, sondern auch um die Entzündungsgefahr zu beseitigen.

Das Ausblasen des Kessels nach beendigter Operation mit direktem Dampf ist jedenfalls rationell und sollte aus Gründen der Rentabilität und Sicherheit nicht unterlassen werden. Nach dem Ausblasen des Apparates kann der Rückstand ohne jedes Bedenken entfernt werden. Derselbe stellt ein graues Pulver dar, welches im heißen Zustande immer noch empyreumatisch riecht und durch das lange, andauernde Rühren zu einem höchst feinem, ungemein stäubendem Mehl vermahlen ist. Die Entfernung dieses Rückstandes ist nun eine recht wenig angenehme Arbeit, weil die Arbeiter von dem heißen Mehlstaub sehr belästigt werden und außerdem gewöhnlich der ganze Raum in Mitleidenschaft gezogen wird, wenn die Entleerung mittels Ausschaufelns bei geöffnetem Mannloch — und dieses ist meistens der Fall — geschieht. Man hat deshalb versucht und auch mit Vorteil praktisch durchgeführt, die Hauptmenge des stäubenden Rückstandes mittels Ventilatoren abzusaugen. Dieses gelingt aber leider nicht vollständig, da die gröberen Teile des Rückstandes in dem Kessel verbleiben und diese dann doch schließlich noch durch Ausschaufeln entfernt werden müssen. Deshalb stattet man jetzt, ähnlich wie bei den Essigsäurezersetzungsgeschichten, die Kessel mit unterer Entleerung aus, und lauten die Urteile über diese Art der Rückstandsentsorgung allgemein besser.

Die Gruben, in denen der Rückstand gelagert wird, sollten gut verschlossen sein, weil schon bei sehr geringem Wind recht belästigende Staubmassen aus dem leichten Kalkstaub aufgewirbelt werden.

Das aus den einzelnen Kühlern der Rohacetonapparate austretende Destillat gelangt in eine für alle Kühlerausflüsse gemeinschaftliche Sammelleitung, welche das Rohaceton in einen Sammelbehälter führt.

Bezüglich der Kühler ist zu bemerken, daß dieselben eine leichte Reinigung zulassen müssen, weil es unvermeidlich ist, daß während des Destillationsprozesses Kalkstaub — trotz der dazwischen geschalteten Staubfänger — mit in das Destillat gelangt. Man baut die Kühler deshalb nicht in Form einer Spiralschlange, sondern benutzt ein System von geraden Röhren, welche mit Gefälle in einem Wasserkasten montiert und außerhalb des Kastens durch Krümmer verbunden sind. Diese Kühlerform haben wir bereits bei der Kondensation des Holzessigs kennen gelernt. Bei Verstopfungen werden die Krümmer gelöst, und man kann mit einem bürstenartigen Instrument die Rohre bequem durchstoßen und reinigen.

Mit diesem Verfahren werden im Durchschnitt aus 100 kg essigsaurem Kalk von 80–82% höchstens 18 kg chemisch reines Aceton von 99% nach der vollständigen Aufarbeitung des Rohacetons erhalten, eine Ausbeute, die früher genügte, jetzt aber nicht mehr befriedigt.

Die bei der Kalkacetatzersetzung in mit direktem Feuer beheizten Apparaten durch Rührwerke auftretenden Übelstände — Staubbildung, häufig vorkommende Verstopfung der Übersteigleitung oder selbst des Kühlers, Bersten der Schalen, erheblicher Kraftverbrauch des Rührwerks, durch Staub verunreinigtes Destillat und vor allen Dingen recht unbefriedigende Ausbeuten — waren die Ursache, nach anderen Ausführungsformen der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes zu suchen, speziell auch das Umrühren während der Zersetzungsoperation zu vermeiden.

Bei den Rührwerksapparaten wurde die gesamte Zufuhr der Zersetzungswärme durch die untere, meistens überhitzte Schale bewirkt, und sorgten die Rührwerke dafür, daß jedes Kalkteilchen wiederholt über diesen Wärmespeicher hinweggeleitet wurde.

Bei diesen Apparaten, bei denen der essigsaure Kalk bewegt wird, während die Wärmequelle sich in der Ruhelage befindet, handelt es sich also um eine indirekte Wärmeübertragung, und es ist einleuchtend, daß dabei leicht Überhitzungen bzw. weitergehende Zersetzungen trotz allen Umrührens vorkommen können.

Anders gestaltet sich aber der Prozeß, wenn man die Wärmeübertragung nicht indirekt, sondern direkt durch ein vorher überhitztes Gas, welches direkt auf den Graukalk einwirkt, vornimmt. Unter diesen Heizbedingungen ist ein Anbrennen des Kalkacetates ausgeschlossen, denn das vorher auf bestimmte und kontrollierte Temperatur gebrachte Gas umspült auf seinem Wege durch den Zersetzungsapparat jedes einzelne Kalkacetatteilchen. Zum Unterschied von den Rührwerksapparaten mit indirekter Wärmeübertragung befindet sich bei den die Wärme direkt übertragenden Apparaten das Heizmittel in Bewegung, das Kalkacetat dagegen im Ruhezustand.

Ein wirkliches Gas als Wärmeträger zu verwenden, ist aber nicht statthaft, denn dieses würde sich mit dem Aceton sättigen, dessen quantitative Rückgewinnung unmöglich, dessen partielle Gewinnung schwierig machend.

Zur direkten Wärmeübertragung eignet sich nun ohne alle Frage im vorliegenden Falle am besten der überhitzte Wasserdampf, der in diesem Zustande gasähnliche Eigenschaften annimmt, dessen Temperatur sich beliebig regeln läßt und der sich durch Kühlung nach vollendeter Arbeitsleistung wieder kondensieren und damit auch das mitkondensierte Aceton leicht quantitativ wiedergewinnen läßt.

Bei Apparaten dieser Art ist durch das Fehlen des Rührwerks die Staubbildung während der Zersetzungsoperation geringer und auch die Entleerung der Apparate ist mit weniger Staubentwicklung verbunden.

Das Verstopfen der Übersteigleitung und des Kühlers ist durch die strömende Wirkung des Wasserdampfes zwar nicht ganz vermieden, aber wesentlich reduziert. Durch den Wegfall des Umrührens wird die für Rührwerksapparate aufzuwendende Kraft erspart, und auch die Haltbarkeit der Apparate ist eine gute.

Vor allen Dingen bedingt aber die sehr gleichmäßige Beheizung und die leichte Kontrolle der Temperatur des Heizmittels, also das Vermeiden jeglicher Überhitzung, eine vorzügliche Ausbeute an Aceton, die 20 bis 20,5 kg chemisch reines Aceton pro 100 kg Graukalk von 80—82 % beträgt.

Aber auch dieses Verfahren hat seine Übelstände, und die bestehen in der bedeutenden Menge überhitzten Wasserdampfes, welcher durch den Apparat geführt werden muß, um eine gegebene Kalkacetatmenge völlig zu zersetzen.

Das bei diesem Prozeß gewonnene Rohaceton zeigt nur 3 % Acetongehalt, d. h. für 1 kg Aceton = 5 kg Kalkacetat müssen 33 kg Dampf durch den Apparat geblasen werden inkl. den im Kalkacetat erhaltenen Wassermengen.

Bei einer täglichen Produktion von 100 kg Aceton = 500 kg Kalkacetatverarbeitung bedingt dies allein schon einen Aufwand von 3300 kg Dampf = 450 kg gute Steinkohle, abgesehen von der zum Überhitzen des Dampfes und zur Außenbeheizung des Apparates erforderlichen Brennmaterialmenge, welche pro 100 kg Acetonherzeugung (= 500 kg Kalkacetatverarbeitung) erfahrungsgemäß nochmals ca. 300 kg betragen.

500 kg Kalkacetat = 100 kg Aceton erfordern also bei der Zersetzung mit überhitztem Wasserdampf im ganzen = 750 kg gute Steinkohle für Dampferzeugung, Dampfüberhitzung und Außenbeheizung des Apparates, oder 100 kg Kalkacetat = 250 kg Steinkohle — ein enormer Brennmaterialaufwand, der nicht im Verhältnis steht zu der mit diesem Verfahren verbundenen Ausbeuteerhöhung um ca. 0,5 kg für diese Brennmaterialmenge. Der Wert dieser 250 kg Brennmaterial wird in allen Fällen größer sein als der von 0,5 kg Aceton, wodurch die Vorteile der geringen Mehrausbeute mehr als aufgehoben werden.

Ein weiterer Übelstand des Verfahrens der Acetonherzeugung mittels überhitzten Dampfes ist darin zu erblicken, daß nur ein staubfreies, daher vorher gesiebtes Produkt diesem Prozeß unterworfen werden kann.

Das Verfahren ist also nur da am Platze, wo man Verwendung für den abgeseihten Kalkacetatstaub hat, d. h. in Werken, welche Aceton und Essigsäure nebeneinander erzeugen.

Auch bedingt die Rektifikation des nur 3 %igen Rohdestillates einen weiteren vermehrten Brennmaterialaufwand.

Es ist sicher, daß das Verfahren der Acetonherstellung mittels überhitzten Wasserdampfes wohl sehr gute Ausbeuten gibt, aber unter Opfern an Brennmaterial, die zur Mehrausbeute nicht im Verhältnis

stehen, und nur bei Anwendung eines staubfreien, also gut gesiebten und granulierten Kalkacetates.

Zur Ausführung des Verfahrens wird das entstaubte Kalkacetat in ähnlicher Menge, wie bei den Rührwerksapparaten in stehende, mit oberer Füllöffnung und unterer Entleerungsöffnung versehene eiserne Retorten eingefüllt, denen man einen ovalen Querschnitt gibt.

Die Retorte steht mit einem Staubfänger und dieser mit einem Kühler durch entsprechende Rohrleitung in Verbindung.

Abgesehen von der Füllöffnung und der Entleerungsöffnung ist die Retorte derart in Mauerwerk eingebaut, daß dieselbe von den Rauchgasen eines direkt daneben angebauten Dampfüberhitzers umspült wird.

Der Dampfüberhitzer besteht in bekannter Weise aus einem Rohrsystem aus Perkinsrohren, welche durch ein direktes Feuer geheizt werden.

Der überhitzte Dampf tritt unten in die Retorte ein, durchströmt dieselbe, wobei jedem Kalkteilchen die erforderliche Wärmemenge zugeführt wird.

Zu gleicher Zeit umspülen die von der Überhitzerfeuerung kommenden Rauchgase die Retorte von außen, um dann in den Schornstein einzutreten.

Die Destillation wird fortgesetzt, bis eine Probe des Destillates — untersucht nach der Methode Messinger — genügende Acetonfreiheit erkennen läßt.

Der Gesamtgehalt des Destillates an nach der Methode Messinger bestimmbaren Ketonen beträgt selten mehr als 3, so daß aus 100 kg Graukalk ungefähr 750 kg Destillat erhalten werden.

Weiter oben wurde schon ausgeführt, daß dieser enorme Dampfverbrauch die sonst großen Vorteile des Acetonverfahrens mit überhitztem Dampf wieder aufhebt.

Verfasser suchte darum nach einem anderen Wege, um Kalkacetat durch trockene Destillation und ohne Anwendung von Rührwerken und überhitztem Dampf rationell in Aceton überzuführen.

Dieses Ziel wurde mittels des im D. R. P. 134977 gekennzeichneten Verfahrens dadurch erreicht, daß man die Zersetzung des Kalkacetates aus dünnen Schichten desselben erfolgen läßt

Der zu zersetzende Graukalk wird nach diesem Verfahren in einer Schicht von 2—4 cm Höhe auf Bleche oder Siebe ausgebreitet und diese dann in eine vorher von außen auf die erforderliche Temperatur gebrachte Muffel eingeführt.

Die Zersetzung vollzieht sich dann genau so vollständig wie in den Rührwerksapparaten, nur ist das Stäuben, weil weder das Kalkacetat bewegt wird, noch der Wärmeträger in Bewegung ist, so gut wie ganz verhindert; es ist kein Anbrennen möglich, da das Kalkacetat nirgends auf direkt beheizten Metallflächen aufliegt, das Destillat wird in konzentrierter Form erhalten und der zur Zersetzung erforderliche Brenn-

materialverbrauch beträgt nicht 250 kg Steinkohle pro 100 kg Kalkacetat, wie beim Verfahren mit überhitztem Wasserdampf, sondern nur 50 kg.

Aber alle diese Momente würden nichts bedeuten, wenn die Ausbeuten an Aceton nach dem Verfahren der Flachsichtzeretzung geringer wären, als bei der Zersetzung durch überhitzten Dampf.

Aber dies ist nicht der Fall, denn als Durchschnittsresultat von mehreren Fabriken, welche nach dem Verfahren des Verfassers arbeiten, werden aus 100 kg essigsaurem Kalk von 80—82 % = 20,03 kg chemisch reines Aceton von 99 % und permanganatbeständig und außerdem noch 2,5 kg weiße Acetonöle (Methyläthylketon) und ca. 3 kg gelbe Acetonöle erhalten.

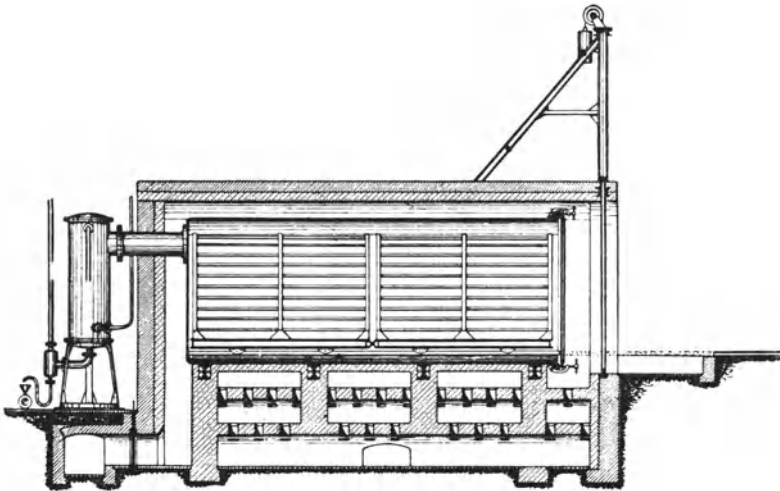


Fig. 45. Apparat zur Herstellung von Aceton durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes aus flacher Schicht.

Vergleicht man diese fabrikmäßig erhaltenen Resultate mit denen der Rührwerksapparate (18 kg Aceton pro 100 kg Graukalk) und mit denen der Apparate, beheizt durch überhitzten Dampf (20,5 kg Aceton pro 100 kg Graukalk), berücksichtigt man ferner noch den viel geringeren Kohleverbrauch des Verfahrens D. R. P. 134977 gegenüber dem mit überhitzten Dampf und die absolute Staublosigkeit bei Ausführung des ersteren, und ruft man sich weiter ins Gedächtnis, daß dieses Verfahren keines gesiebten oder gekörnten Kalkacetates bedarf, so ergibt sich, daß das Verfahren D. R. P. 134977 gegenüber den anderen, jetzt ausgeübten Vorteile bietet.

Industriell wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, daß man die mit Kalkacetat in flacher Schicht belegten Horden aus Eisenblech auf fahrbare Gestelle schichtet, so daß mehrere Horden, welche übereinander

zu liegen kommen, wobei zwischen den einzelnen Horden genügend freie Abstände zum Entweichen der Gase und Dämpfe bleiben.

Die fahrbaren Gestelle — Wagen — werden nun in horizontale, mit ihrem Boden auf gleichem Niveau mit dem Terrain liegende Muffeln eingeschoben und diese verschlossen.

Die Muffel, welche ca. 2000 kg essigsauren Kalk in 24 Stunden verarbeitet, hat eine direkte Feuerung, welche so regulierbar ist, daß es auf der ganzen Länge der Muffel bezw. Retorte keine einzige in der Erhitzung wesentlich differierende Zone gibt, also auch keine durch Stichflammen bewirkte glühende Stellen der Wandungen.

Die Muffel steht — ohne besondere Staubfänger — mit dem Kühler in Verbindung, welcher einfach konstruiert sein kann, weil kein Staub in ihn gelangt.

Die sich in der Muffel abspielenden, chemischen Vorgänge sind dieselben wie beim Rührwerksapparat, nur befindet sich zum Unterschied von den vorher beschriebenen Verfahren sowohl das Kalkacetat, als auch die Wärmequelle in völligem Ruhezustand, denn die Wärmetübertragung geschieht auf dem Wege der Strahlung seitens der Muffelwände.

Die Zersetzung des essigsauren Kalkes zeigt auch bei diesem Verfahren die gleichen äußeren Erscheinungen, wie diese bei den Rührwerksapparaten beschrieben sind, und es werden auch hier die letzten Reste Aceton vor dem Öffnen der Muffel durch Einführung von Dampf entfernt.

Sobald das Destillat kein Aceton mehr enthält, wird die Muffel geöffnet, der Wagen mit den Horden herausgezogen und sofort ein neuer, bereits vorher mit Kalkacetat beschickter, eingefahren, so daß der ganze Prozeß fast kontinuierlich verläuft.

Füllen und Entleeren der Muffel vollziehen sich spielend und ohne eine Spur von Staubentwicklung.

Das Rohaceton enthält — gleichgültig, nach welchem der erläuterten Verfahren es gewonnen ist — alle bei der Zersetzung des Graukalkes entstehenden, kondensierbaren Produkte.

Aus dem eigentlichen Kalkacetat entsteht das Aceton, aus den homologen Begleitprodukten (Kalkformiat, Kalkpropionat, Kalkbutyrat, Kalkcapronat usw.) und durch Umsetzung dieser mit Kalkacetat entstehen gemischte Ketone (speziell Äthylmethylketon), durch die trockene Destillation des Kalkformiates für sich und zusammen mit den anderen genannten Kalksalzen entstehen Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd), neben Alkoholen, und aus den sonstigen, im Graukalk enthaltenen, organischen Substanzen wiederum eine ganze Reihe von flüchtigen, gas- oder dampfförmigen Zersetzungsprodukten. Da außerdem die obengenannten Hauptreaktionen immer von Nebenreaktionen, meistens unter Bildung von Gasen, begleitet sind, so stellt das Rohaceton nichts weniger als einen einheitlichen Körper dar, und es erklärt sich auch das Auftreten von un-

kondensierbaren Gasen und flüchtigen Säuren bei der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes.

Das Rohaceton stellt, wenn es nicht in zu verdünnter Form erhalten wird, eine braun schwarze Flüssigkeit von charakteristischem Geruche dar, deren spez. Gewicht je nach Menge des darin enthaltenen „Ausdampfwassers“ verschieden ist. Sind die Rohacetonapparate am Ende des Prozesses nur mit wenig Dampf ausgeblasen worden, so stellt es eine homogene Flüssigkeit dar. Im anderen Falle trennt es sich in der Ruhe in zwei Schichten, von denen die untere heller gefärbt ist und die Hauptmenge des Acetons enthält, während die obere dunkel gefärbt ist, und die Summe der wasser-schwerlöslichen oder wasserunlöslichen, höheren Ketone, Kohlenwasserstoffe usw. enthält.

Infolge der Gegenwart von flüchtigen Säuren reagiert das Rohaceton meistens sauer.

Die nachstehende Tabelle zeigt die ungefähren Mengen Rohaceton, welche bei den verschiedenen Verfahren aus 100 kg Essigsäure von 100 %, welche dem Zersetzungsprozeß unterworfen werden, zu erwarten sind, und in einer zweiten Rubrik die in der Praxis erzielten Ausbeuten an chemisch reinem Aceton.

Nr.	Name des Verfahrens	Rohacetonmenge aus 100 kg Essigsäure von 100 %	Endausbeute in kg chemisch reinem Aceton aus 100 kg Essigsäure von 100 %
1.	Überführung von Essigsäure direkt in Aceton	4400	26
2.	Trockene Destillation von Kalkacetat in Rührwerksapparaten	80	29
3.	Trockene Destillation von Kalkacetat mit überhitztem Dampf	1250	33
4.	Trockene Destillation von Kalkacetat nach dem Verfahren des Verfassers, D. R. P. 134977	80	33

Diese Zusammenstellung zeigt auf den ersten Blick, daß die bei Verfahren Nr. 1 und Nr. 3 erhaltenen Mengen Rohaceton bedeutend größer sind als die nach Verfahren 2 und 4 erhaltenen und somit ist auch der Brennmaterialaufwand bei der Rektifikation des Rohacetons größer.

Das Rohaceton ist in keiner dieser Formen direkt verwendbar, da für die Zwecke der Fabrikation von rauchlosem Schießpulver nur chemisch

reines Aceton gebraucht werden kann, und die Zelluloidindustrie steht nur wenig hinter diesen Ansprüchen zurück.

Das Rohaceton muß raffiniert werden, d. h. es muß das reine Aceton von den vorhandenen Säuren, Aldehyden und der ganzen Summe der Ketone, Kohlenwasserstoffen und teerartigen Produkten isoliert werden.

Auch hier ist es hauptsächlich die Rektifikation, die praktisch zum Ziele führt, verbunden mit der Beseitigung einiger dieser Körper durch Chemikalien, wie z. B. flüchtige Säuren und Aldehyde durch Alkalien, unlösliche Ketone durch Auswaschen des Rohacetons mittels Wasser, worin wohl das Aceton in allen Verhältnissen, nicht aber die höheren Ketone usw. löslich sind.

Das Rohaceton der Verfahren Nr. 1 und 3 (siehe Tabelle) kommt direkt zur Rektifikation, nachdem die flüchtigen Säuren durch Behandeln mit überschüssigen Alkalien oder alkalischen Erden beseitigt und nachdem die event. obenauf schwimmenden Öle abgetrennt sind.

Das viel konzentriertere Rohaceton der Verfahren 2 und 4 wird dagegen vor der Rektifikation so weit verdünnt, daß sich die unlöslichen Ketone usw. möglichst an der Oberfläche abscheiden. Dieses erreicht man gewöhnlich durch eine Verdünnung des Rohacetons mit gleichen Teilen Wasser; man nimmt diese Operation am besten in einem geschlossenen, mit Rührwerk ausgestatteten Reservoir vor.

Man stellt das Rührwerk an, läßt einige Zeit tüchtig durchmischen und überläßt dann den Inhalt der Ruhe. Dabei tritt eine Schichtung der Flüssigkeit ein, indem sich unten eine wässrige Acetonlösung abscheidet, während auf derselben die Hauptmenge der im Rohaceton enthaltenen Acetonöle schwimmt. Diese Öle nehmen dann gleichzeitig den größten Teil der Teerbestandteile mit auf und sind infolgedessen dunkler gefärbt als die darunter befindliche Acetonlösung. Diese wird in ein Reservoir entleert, welches der Chargengröße des Rektifizierapparates entspricht. Die Öle selbst gelangen in ein anderes Reservoir, und werden zunächst größere Mengen von denselben angesammelt, bis man zu einer Aufarbeitung derselben schreitet, d. h. dieselben im Dampfstrom redestilliert.

Zur Herstellung von reinem Aceton aus der wässrigen Acetonlösung irgend welcher Konzentration muß dieselbe nach Zusatz von Alkalien oder alkalischer Erde behufs Bindung der Säuren und Zerstörung von Aldehyden einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, zu welchem Zwecke die gleichen Kolonnenapparate benutzt werden, wie sie bei der Holzgeist-Rektifikation beschrieben sind. Die Praxis bedient sich zu diesem Zweck möglichst großer Blasenfüllungen, und ist es angebracht, für den ersten Abtrieb Einlagen von 20—30 cbm zu machen.

Anfangs läuft ein Destillat, welches stets gefärbt erscheint, indem es die Öle, welche von den letzten Fraktionen der vorangegangenen Operation noch im Apparat zurückgeblieben sind, in Lösung bringt. Diese

erste Fraktion, sog. Vorlauf, enthält außerdem noch Aldehyd, Amine und andere Fremdkörper und zeigt ca. 96 % Tralles. Es folgen alsdann Destillate, welche schon einen sehr reinen Acetongeruch zeigen und deren Gehalt ca. 99 %, mit der Spiritusspindel gemessen, beträgt. Die folgenden Fraktionen trüben sich noch beim Verdünnen mit Wasser, dann fließt ein Destillat, welches sich mit Wasser in allen Verhältnissen blank mischt. Diese Partien werden auf ihre Beständigkeit gegen Permanganatlösung geprüft und alle die Permanganatprobe aushaltenden Fraktionen als fertige Ware aus dem Betriebe entfernt, während alle nicht probehaltigen Destillate einer zweiten Rektifikation unterworfen werden müssen.

Beim ersten Abtrieb resultiert allerdings nur ein kleiner Prozentsatz Aceton, welches die Permanganatprobe genügend aushält. Das nahende Ende der Operation erkennt man daran, daß die im Auslaufkörper schwimmende Spiritusspindel sich allmählich heraushebt, so daß die Anzeige derselben von 99 % auf 98 % usw. fällt. Diese Anteile werden, solange sie sich, mit Wasser gemischt, nur trüben, ohne dabei auf der Oberfläche Ölteilchen abzuscheiden, ebenfalls für sich aufgefangen.

Nach dieser Fraktion treten Destillate aus dem Kühler aus, welche wasserhell aussehen, auf Zusatz von Wasser aber Öle auf der Oberfläche austreten lassen. Danach folgt wiederum eine andere Fraktion, welche, getrennt in Wasser und Öl, aus dem Apparat austritt, die also schon so weit verdünnt ist, daß auch geringe Ölmengen nicht in Lösung gehalten werden. Die Ölmengen werden im weiteren Verlauf der Rektifikation immer geringer und hören endlich fast ganz auf, in welcher Periode alsdann nur noch trübes, empyreumatisches Wasser aus dem Apparat austritt. Die Operation hat alsdann ihr Ende erreicht und der Blasenrückstand wird abgelassen.

Die Fraktionen, welche auf Zusatz von Wasser direkt Öle ausscheiden, gelangen in einen Waschapparat und werden hier mit so viel Wasser verdünnt, bis eine weitere Ausscheidung von Ölen nicht mehr eintritt. Das unten schwimmende Acetonwasser kommt als Verdünnungswasser zum Rohaceton, ebenso diejenigen Wassermengen, welche am Ende der Abtriebe mit den Ölen gemeinschaftlich aus dem Apparat austreten oder die bei der Redestillation im Dampfstrom der aus dem Rohaceton erhaltenen Öle gewonnen werden.

Die Öle selbst trennt man in zwei Gruppen, und zwar in weißes Acetonöl, welches durch Auswaschen der Nachläufe erhalten wird und in seiner Hauptsache zwischen 75 und 130° siedet, und in gelbes Acetonöl, Sdp. 130—250° C., welches sowohl direkt am Ende der Operation aus dem Apparat abgefangen oder beim Verdünnen des Rohacetons erhalten wird.

Die aus den Nachläufen ausgewaschenen, weißen Ketonöle werden zu einer Charge angesammelt und rektifiziert. Dabei resultieren erst die im Öle noch enthaltenen Acetonmengen, dann folgt unter ziemlich scharfer

Abgrenzung Methyläthylketon, und bei einem Dampfdruck von ca. 7 Atm. gelingt es leicht, vollständig wasserfreie Destillate vom Kolonnenapparat zu treiben, welche einen Siedepunkt von annähernd 140° C. zeigen. Der dann verbleibende Blasenrückstand wird unter Anwendung von direktem Dampf übergetrieben und diese Destillate — gelbe Acetonöle — mittels Florentiner Flasche mechanisch vom Wasser befreit.

Die beim Verdünnen des Rohacetons abgetrennten Acetonöle werden gleichfalls zu einer Charge angesammelt und durch Zufuhr von direktem Dampf die leicht siedenden Anteile (Aceton und Äthymethylketon) abdestilliert. Diese Destillate kommen gemeinsam mit dem durch Verdünnen entölten Rohaceton zur Rektifikation. Nach dem Abtrieb der leicht siedenden Bestandteile wird direkter Dampf eingeblasen und dadurch das gelbe Acetonöl überdestilliert, das mit den gleichen Produkten, erhalten als letzten Nachlauf bei den verschiedenen Rektifikationen, vereinigt wird.

Das dabei durch die Destillation im Dampfstrom mit kondensierte und wieder vom Acetonöl abgetrennte Wasser dient mit zum Verdünnen des Rohacetons.

Was nun die Durchführung der oben beschriebenen Operationen anbelangt, so sind mehrere Kolonnenapparate von entsprechender Leistung erforderlich, da sowohl für den ersten Abtrieb, wie auch für die zweite Rektifikation des Mittellaufes und für die Aufarbeitung der Nachläufe ein Apparat vorhanden sein muß, damit man nicht die gleichen Produkte in demselben Apparat zur Rektifikation bringt und umständliche Reinigungen nicht nach jeder Operation nötig hat.

Die Destillate werden zu Betriebsbeginn in Ballons oder Fässer aufgefangen und erst, nachdem ein gewisser Gleichgewichtszustand im Betriebe eingetreten ist und die Destillateure die erforderliche Sachkenntnis haben, in Reservoir geleitet, und zwar direkt von dem Kühler aus.

Die nach Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes resultierenden Destillate pflegt man in folgende Partien zu zerlegen und nach entsprechenden Reservoirs zu leiten:

1. Vorlaufprodukte, welche einer nochmaligen Rektifikation unterworfen werden;
2. fertige Destillate, welche die Permanganatprobe halten;
3. hochprozentige Destillate, mit Wasser blank mischbar, die aber die Kaliumpermanganatprobe nicht halten, oder auch umgekehrt;
4. hochprozentige, mit Wasser sich trübende Destillate;
5. Destillate, welche auf Wasserzusatz Öle abscheiden;
6. Destillate, welche getrennt in Öle und Wasser aus dem Apparat austreten.

Die Destillate 1, 3 und 4 gelangen durch entsprechende Verteilungsleitungen in Reservoirs, welche so groß gewählt sind, daß dieselben eine Blasenfüllung zu fassen vermögen. Das Destillat Nr. 5 gelangt in einen

Waschapparat, welcher aus einem liegenden, mit Rührwerk ausgestatteten Zylinder besteht. In diesem Apparat wird durch Wasserzusatz das Auswaschen der Öle vorgenommen und darauf das Waschwasser zum Verdünnen des Rohacetons benutzt, während die obenauf schwimmenden Öle einem anderen Reservoir zufließen. Das von den Destillaten Nr. 6 resultierende Wasser dient gleichfalls zum Verdünnen des Rohacetons, während das Öl ebenfalls dem Ölsammelreservoir zufließt. In dieses Sammelreservoir gelangen auch die aus dem Rohaceton bei der Wasserverdünnung direkt zur Abscheidung gebrachten und im Dampfstrom redestillierten Öle.

Die weißen Acetonöle (Sdp. 70—130° C.) finden leichten Absatz in der Zelluloidindustrie oder zu ähnlichen Gelatinierungszwecken und dienen ferner als Zusätze zum Denaturierungsholzgeist (wie z. B. in Frankreich, Österreich usw.).

Auch die gelben Acetonöle finden für die Denaturierung Verwendung, auch als Lösungsmittel z. B. zum Reinigen von Rohanthrazen.

Über die handelsübliche Prüfung der Acetonöle siehe sub „Aceton“ im analytischen Teile.

Genau wie es möglich ist, den Rohholzgeist an Stelle von einer Anzahl periodisch ausgeführten, aufeinanderfolgenden Rektifikationen durch eine einzige kontinuierlich ausgeführte Operation in seine Bestandteile zu zerlegen resp. den Methylalkohol aus den ihn umhüllenden Begleitprodukten herauszuschälen, so gelingt es auch, das Rohaceton nachdem es durch Verdünnen mit Wasser von der Hauptmenge der begleitenden Acetonöle befreit ist, mit Hilfe eines kontinuierlich arbeitenden Rektifizierapparates, ähnlich wie solche für den Holzgeistbetrieb Verwendung finden, unter Aufwand nur einer einzigen Operation in reines Aceton überzuführen.

Die meisten der oben beschriebenen Zwischenfraktionen werden bei der kontinuierlich ausgeführten Rektifikation vermieden und dadurch die gesamte Aufarbeitung des Rohacetons auf reines Aceton wesentlich vereinfacht und verbilligt, um so mehr, als ein kontinuierlich arbeitender Rektifizierapparat bedeutend geringere Anschaffungskosten bedingt, als mehrere periodisch arbeitende Einzelapparate.

Siebzehntes Kapitel.

Aufarbeitung des bei der Verkohlung von harzfreiem Laubholz und harzhaltigem Nadelholz erhaltenen Rohteerer bezw. der Teeröle.

Auf S. 55 wurde bereits die Entstehung bezw. Abstammung der verschiedenen Teersorten erläutert. Danach werden in der Hauptsache unterschieden:

1. Laubholzteer, schwerer als Holzessig und durch Absetzen aus diesem erhalten (sog. Absetzteer) und sich durchschnittlich zusammensetzend aus:

2,00	‰	Essigsäure, gerechnet als 100 ‰,
0,65	„	Holzgeist, „ „ 100 „
17,75	„	Wasser,
5,00	„	Leichtöle,
10,00	„	Schweröle,
64,60	„	Weichpech (inkl. den Gasverlusten).

2. Laubholzteer und Nadelholzteer, sog. Blasenteer, der im Essig gelöst war und beim Destillieren desselben als Blasenrückstand verbleibt, von der ungefähren Zusammensetzung:

8	‰	Essigsäure,
32	„	Wasser,
60	„	Hartpech (inkl. den Gasverlusten).

3. Nadelholzteer, sog. schwedischer Teer, erhalten durch Absetzen aus dem Nadelholzessig, meistens leichter als dieser und sich zusammensetzend aus (Durchschnitt der auf S. 60—61 mitgeteilten Fraktionen):

12	‰	Holzessig,
30	„	Terpenen nebst Kohlenwasserstoffen,
58	„	Nadelholzteer.

A. Verarbeitung des Laubholzabsetzteeres, charakterisiert sub 1

Früher wurde derselbe stets einer Destillation, ausgeführt mit freiem Feuer, unterworfen, um die in ihm enthaltenen Kohlenwasserstoffe

als Beleuchtungs- und Schmiermittel und um die Phenole und das Pech zu gewinnen. Heute dagegen begnügt man sich in den meisten Fällen, den Teer nur so weit zu destillieren, daß das in ihm enthaltene Wasser und mit diesem die Essigsäure, der Holzgeist und die Leichtöle gewonnen werden.

Man führt diese Operation am besten in kupfernen, mit einer Dampfschlange aus gleichem Material geheizten Blasen aus (ähnlich Fig. 40), die mit einem Kühler aus Kupfer verbunden sind. Der Kühler steht zur Abtrennung der mitübergehenden leichten Öle noch mit einer Florentiner Flasche in Verbindung. Man heizt den Teer durch die Dampfschlange auf die Temperatur des Dampfes (140—150° C.) an, wobei schon die Hauptmenge des darin enthaltenen Wassers, der Essigsäure, des Holzgeistes und der Leichtöle mit übergeht. Die Florentiner Flasche trennt die wässerigen Bestandteile von den auf diesen schwimmenden Ölen. Erstere werden zur weiteren Aufarbeitung mit dem Holzessig verarbeitet. Letztere werden meistens ihres schlechten und sehr schwer zu entfernenden Geruches wegen und weil man eine andere Verwendung noch nicht hat, zu Heiz- bzw. Kraftzwecken verwendet.

Da durch indirekte Heizung allein die obigen Bestandteile nur unvollkommen abzudestillieren sind, so unterstützt man die Destillation durch Einführung von direktem Dampf und setzt dieselbe fort, bis das Destillat keine Mengen Essigsäure mehr mit sich führt, deren Gewinnung lohnt. Der Blasenrückstand stellt dann entwässerten und entsäuerten Teer dar, der noch die Schweröle enthält. Man kann natürlich diese einer Entwässerung gleichkommende Destillation auch in mit direktem Feuer beheizten Blasen vornehmen. Darin neigt aber der Teer — speziell im Anfangsstadium der Destillation — sehr zum Überschäumen, und deshalb bedient man sich des Dampfes als Heizmittel oder wendet dampfbeheizte Destillierapparate an, wenn nur die Entwässerung des Teeres beabsichtigt ist.

Ganz anders gestaltet sich die Ausführung der Teerdestillation, wenn man neben der Gewinnung des obengenannten Produktes auch die Schweröle, das Pech und aus den Schwerölen wiederum das Kreosotöl oder gar das Kreosot erhalten will.

Zu diesem Zwecke muß der Rohteer einer Destillation unter Anwendung von direktem Feuer unterworfen werden, weil die dabei übergehenden letzten Destillate einen so hohen Siedepunkt haben, daß mit Dampf, selbst bei Anwendung von überhitztem Dampf und Vakuum, ein Übertreiben nicht mehr möglich ist. Die zur Anwendung kommenden Teerblasen (siehe Fig. 46) sind ganz analog gebaut wie die Blasen, welche zur Destillation von Steinkohlenteer dienen, nur wendet man in Anbetracht der im Holzteer vorherrschenden Säure als Baumaterial nicht Schmiedeeisen, sondern für den unteren Teil der Blase Gußeisen und für den oberen Kupfer an. Die Blasengröße ist in Anbetracht des Gußeisens als

Baumaterial der unteren Zarge auf gewisse Dimensionen beschränkt, und selten geht man über einen Blaseninhalt von 3000—5000 Liter hinaus.

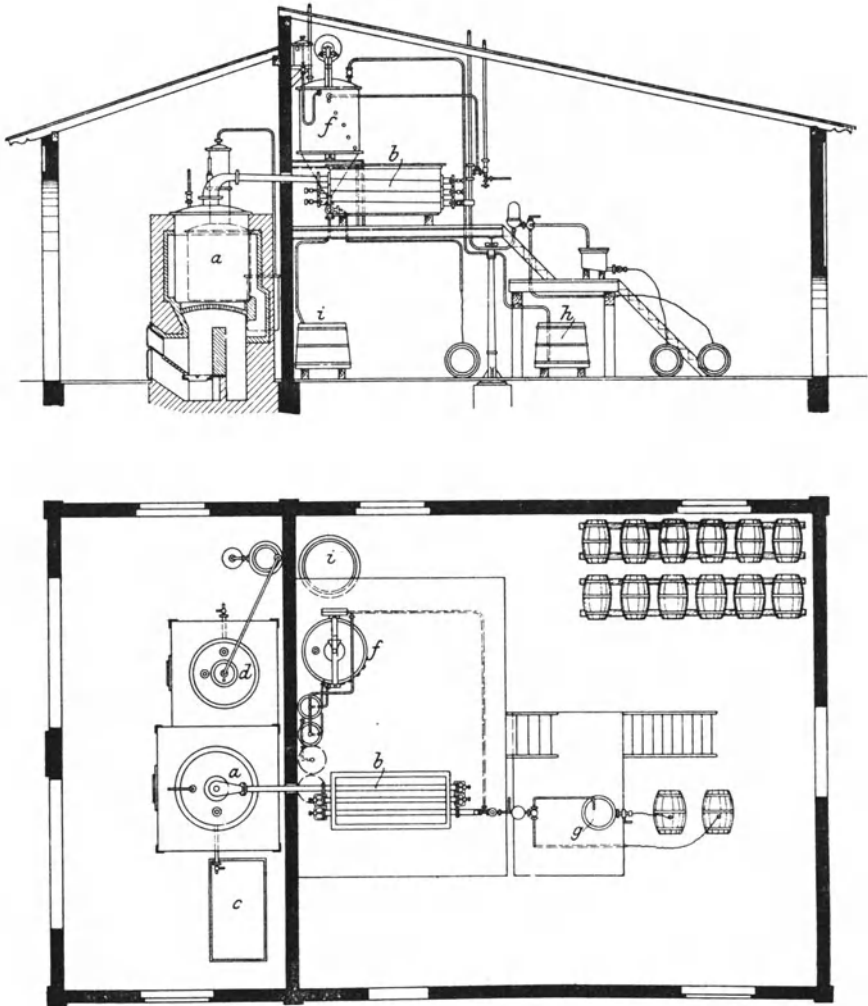


Fig. 46. Anlage zur Destillation des Laubholztees behufs Gewinnung der Rohdestillate und Aufarbeitung derselben auf handelsübliche Fabrikate.

Die Blasen werden zylinderförmig ausgeführt und der gußeiserne Boden meist nach innen gewölbt. An dem tiefsten Punkte der Blase befindet sich der Pechablaßstutzen, welcher gegen Einwirkung von Feuer geschützt sein muß und ziemlich große Dimensionen hat, damit dem Ablassen des Peches keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Der Blasendeckel wird

meistenteils in Kupfer ausgeführt. Durch einen kupfernen Helm wird derselbe alsdann mit dem Kühler in Verbindung gebracht, welcher meist die bei den Retortenkühlern bereits kennen gelernte, leicht zu reinigende Kastenform mit horizontal geneigten Kühlrohren besitzt. Außer einem im Helm angebrachten und nicht in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometer bringt man an der Blase oft ein Sicherheitsventil an, welches gleichzeitig die Aufgabe zu erfüllen hat, im Falle des Übersteigens des Blaseninhaltes die übersäumenden Teermassen gefahrlos abzuführen. Ein Füllstutzen mit Hahn ist die sonstige Ergänzung der Armatur an der Teerblase. Übersteig- und Kühlrohre werden entsprechend weit gewählt, damit ein Verstopfen durch feste Ausscheidungen nicht eintreten kann. Der Kühlerausfluß mündet in einen Ausflußkörper, welcher eine Beobachtung des Ausflusses des Destillates gestattet. Zwischen Ausflußkörper und Kühler befindet sich ein Siphonrohr, welches als Flüssigkeitsverschluß dient, um die bei der Destillation entweichenden unkondensierbaren, gasförmigen Produkte durch ein vor dem Siphonrohr befindliches Luftrohr auszuscheiden.

Die Befüllung der Blase geschieht meistens durch eine Pumpe, deren Saugrohr in die Teergrube oder die Teerbottiche mündet.

In der Teergrube befindet sich eine kupferne Schlange, durch welche Abdampf geht und durch dessen Wirkung der Teer eine leicht transportable Form annimmt. Das einzufüllende Quantum kontrolliert man durch einen Meßstab, welcher in die Teergrube eingestellt wird.

Nach Befüllung der Blase beginnt man zu heizen, und falls das Mauerwerk kalt sein sollte, was meistens der Fall ist, heizt man kräftig an, bis der Deckel des Apparates eben anfängt, warm zu werden. Als dann mäßigt man das Feuer und wartet, bis die ersten Destillate am Kühlerausfluß erscheinen. Es muß nun äußerst vorsichtig gefeuert werden, da der Teer in diesem Anfangsstadium große Neigung hat, überzusteigen. Von den im Teer befindlichen Bestandteilen verflüchtigen sich zuerst der Holzessig und der Holzgeist und erscheinen am Kühlerausfluß als ein gelbliches, wässriges Destillat, auf welchem leichte Öle schwimmen.

Die beiden Produkte gelangen vom Kühlerausfluß in eine aus Kupfer gebaute Florentiner Flasche, durch deren Wirkung der Holzessig mit dem bei der Verkohlung erhaltenen und entteerten Holzessig vereinigt wird, während die leichten Teeröle in einen anderen Behälter geleitet werden. Sobald die Temperatur am Thermometer ca. 110° anzeigt, tritt gewöhnlich eine Stöckung in der Destillation ein. Diese hat ihren Grund darin, daß zu diesem Zeitpunkt bereits die Hauptmenge des vorhandenen Wassers ausgetrieben worden ist, und nur noch geringe Mengen im Rückstande vorhanden sind. Durch die Gegenwart des Wassers wird namentlich die Siedetemperatur des Teergemisches wesentlich herabgedrückt. Der Siedepunkt des Blaseninhaltes steigt dann ziemlich plötzlich, sobald das Wasser ent-

fernt ist. Für diese plötzliche Temperatursteigerung reicht aber die vorher in sehr beschränkten Grenzen gehaltene Wärmezufuhr der ersten Periode nicht aus. Es tritt also eine Stockung ein, bis dem Blaseninhalt wieder die nötigen Wärmemengen zugeführt sind. Sobald dieses erreicht ist, beobachtet man am Thermometer ein ziemlich schnelles Emporsteigen des Quecksilbers, und ist von da ab die Gefahr des Teerüberschäumens so gut wie beseitigt, so daß man jetzt kräftig unterfeuern und die Destillation beschleunigen kann.

Was nun die durch ein Übersteigen vom Teer bedingte Gefahr anbelangt, so ist dieselbe nicht groß, wenn die Kondensationsanlage, überhaupt die ganze Teerdestillieranlage, richtig disponiert ist. Es ist darauf zu sehen, daß sich die Feuerung in angemessener Entfernung vom Kühlerausfluß befindet, und es ist stets am besten, wenn zwischen Teerblase und Kühler eine Mauer gezogen ist.

Am gefährlichsten können unter Umständen auf dem Blasenendeckel angebrachte, gewöhnliche Sicherheitsventile wirken. Kommt der Teer ins Schäumen resp. ins Übersteigen, so wird sich dieses Ventil zuerst entlüften, wobei der Teer sich auf den Deckel ergießt, von den gewölbten Flächen desselben herabrieselt und dann an dem Mauerwerk herab zu Boden rinnt. Dabei ist sicher damit zu rechnen, daß die Flüssigkeit während des Herabrieselns am Mauerwerk Feuer fängt, so daß auf diese Weise ein Sicherheitsventil mehr Unheil wie Nutzen stiften kann. Hat man dagegen genügend weite Übersteig- und Kühlrohre vorgesehen, so kann ein Übersteigen des Teeres, zumal bei Einschaltung einer feuersicheren Mauer zwischen Kondensator und Blase, nur insoweit Unheil anrichten, als die Kühlrohre verunreinigt werden. Gefahr ist aber unter diesen Voraussetzungen keine vorhanden, und es kann auch bei der nötigen Aufmerksamkeit seitens des Arbeiters jeder Teerverlust vermieden werden, indem derselbe nur nötig hat, ein am Kühlerausfluß angebrachtes, für gewöhnlich mit Hahn geschlossenes Rücklaufrohr nach der Teergrube in Funktion zu setzen. Es steht aber auch nichts im Wege, auf dem Apparat selbst Sicherheitsvorkehrungen zu treffen, nur muß bei diesen Vorkehrungen darauf Rücksicht genommen werden, daß ein Überfließen des Teeres auf den Deckel und von da in die Feuerung nicht stattfinden kann. Es müssen also alle Sicherheitsvorrichtungen so getroffen sein, daß die zu Zeiten der Gefahr sich öffnenden Ausflüsse den Teer in geschlossene Rohrleitungen abführen. Bei einiger Vorsicht und Übung kommt es aber höchst selten vor, daß der Teer übersteigt. Die sonst gebräuchlichen Hilfsmittel zur Verhinderung des Übersteigens, wie das Herausreißen der Feuerungen, Öffnungen der Feuertür und der Rauchschieber, Bespritzen des Blasendeckels mit Wasser usw., pflegen meistens nutzlos zu sein, weil die strahlende Wärme des Mauerwerkes energischer wirkt als alle diese weniger wirkenden Abkühlversuche. Sehr zweckmäßig bringt man in dem Helm

ein Dampfzuführungsrohr an, um bei Verunreinigung der Übersteig- und Kühlrohre durch Teer schnell und leicht eine Säuberung dieser Rohre vornehmen zu können.

Nachdem im Laufe der Destillation die Hauptmenge des Holzessigs und der leichten Teeröle übergegangen ist — das Thermometer zeigt dann ungefähr 110° — beginnen die höher siedenden Teeröle zu laufen, welche nur noch wenig Holzessig mit sich führen und die bis zu einer Temperatur von ca. $250\text{--}260^{\circ}$ übergehen. Diese Temperaturen sind natürlich bei jeder einzelnen Teerblase, je nach Lage und Anbringung des Thermometers, verschieden.

Die nach der Holzessigperiode austretenden Öle werden, solange sie im Wasser noch nicht untersinken, in einem Bottich für sich gesammelt. Ebenso kommen die im Wasser untersinkenden Fraktionen, deren spez. Gewicht > 1 ist, in besondere Behälter. Beide sind noch nicht handelsfähig, denn sie enthalten noch beträchtliche Mengen Teer in Lösung, welche durch die Öldämpfe aus den Blasen mitgerissen worden sind. Sobald die Temperatur — gemessen innerhalb der Dampfzone der Blase — auf 260° C. ankommt, ist die Destillation gewöhnlich beendet, d. h. das zurückbleibende Pech ist genügend von Ölen befreit und hat die richtige Konsistenz. Gegen Ende der Operation zieht man von Zeit zu Zeit eine Pechprobe, um die Destillation zur richtigen Zeit unterbrechen zu können. Es sei bemerkt, daß die Destillation auch nach dem Aufhören des Heizens und nach der Entfernung des Feuers stets noch — bedingt durch die Wirkung des glühenden Mauerwerks — weiter geht. Man muß also mit der Heizung schon zu einer Zeit aufhören, wo das Pech noch nicht auf der gewünschten Konzentration angekommen ist. Unterläßt man diese Vorsicht, so kann man den Inhalt leicht verkoken, oder man kann noch zu allerletzt ein sehr unangenehm verlaufendes Übersteigen durch Überhitzung des Peches herbeiführen.

Man vermeidet ein Ablassen des Peches direkt nach dem Abtrieb, weil das hochehitze Pech dazu neigt, sich beim Ausfließen, also in dem Moment, wo es mit Luft in Berührung kommt, zu entzünden. Diese Entzündungsgefahr wird aber total vermieden, wenn man zwischen beendigter Destillation und dem Ablassen einige Stunden verstreichen läßt, in welcher Zeit man Feuertür und Rauchschieber geöffnet hält.

Der am Pechablaßstutzen befindliche Hahn ist so eingerichtet, daß derselbe von vorn ohne Herausziehen des Kükens durchgestoßen werden kann. Meistens hat sich der Pechablaßstutzen durch Schmutzteile oder verkockte Massen zugesetzt, so daß nach Öffnung des Hahnes kein Pech ausfließt, und muß man in diesem Fall dem Übel durch Einstoßen eines eisernen Stabes zu begegnen suchen. Dieses gelingt meist ohne Schwierigkeit, und das Pech ergießt sich dann sehr schnell in die am Fuße der Teerblase angebrachte Pechgrube oder besser in ein eisernes Pechabkühl-

reservoir. In diesem Kasten bildet das abgelassene Pech eine ziemlich flache Schicht, welche schnell erkaltet und infolge der dünnen Schichtung auch leicht herausgeschlagen werden kann. Nach der Abkühlung wird das ausgeschlagene Pech in die Versandgefäße gefüllt.

Die meisten Holzdestillationen begnügen sich mit dieser Art der Teerdestillation und suchen, so gut es geht, die leichten wie die schweren Öle zu verwerten und ebenso das rückständige Pech, welches noch am leichtesten in den Konsum gebracht werden kann.

In früheren Zeiten, als die Petroleumindustrie, die Steinkohlenteerdestillation und ebenso die Braunkohlendestillation noch nicht solche Mengen von Leucht- und Schmiermaterialien dem Markte zuführten, waren die entsprechend gereinigten, leichten Öle des Holzteeres vielfach als Beleuchtungsmaterial im Gebrauch. Dieses hat sich jedoch total geändert, und es dürfte wohl heute kaum möglich sein, Holzteeröle für diesen Zweck mit konkurrieren lassen zu können.

Für die schweren Teeröle des Buchenteers ist in den meisten Fällen Verwendung vorhanden, weil dieselben als Rohmaterial für die Herstellung von Kreosot dienen, welches seit langen Jahren schon in der Medizin zur Bekämpfung der Tuberkulose usw. benutzt wird. Gewöhnlich begnügt man sich mit dem Verkauf von kreosotreichen Schwerölen, welche von den Kreosotfabriken gekauft werden.

Bei der Destillation des Teeres mit direktem Feuer erhält man 3 Sorten von ölartigen Destillaten:

1. die zu Anfang der Destillation mit dem Holzessig übergehenden und auf diesem schwimmenden Öle;
2. die nach der Holzessigperiode auftretenden Öle, welche noch leichter sind als Wasser und endlich
3. die nach diesen folgenden Öle, welche schwerer als Wasser sind.

Alle diese Öle führen mehr oder weniger Essigsäure mit sich, die unter 1 genannten auch Holzgeist und die unter 2 und 3 genannten außerdem Teer. Keines dieser Destillate ist handelsfertig, da meist essigsäurefreie und teerfreie Destillate verlangt werden.

Zunächst unterwirft man behufs Entfernung des Teeres die oben genannten Rohprodukte einer Destillation, ausgeführt in Teerdestillationsapparaten ähnlichen Blasen. Dabei bleiben die Teerbestandteile als Destillationsrückstand, während ein Teil des begleitenden Holzessigs, der meist recht hochprozentig ist, als Vorlauf auftritt und durch eine Florentiner Flasche abgeschieden wird.

Die bei dieser Destillation erhaltenen Fraktionen, welche schwerer als Wasser sind, werden für sich vereinigt, um durch Waschen mit Wasser oder Sodalösung entsäuert zu werden.

Das Auswaschen der kreosotreichen Schweröle mit Wasser oder Sodalösung geschieht am besten in stehenden, kupfernen Agitatoren, wie

solche, ausgeführt in verbleitem Eisen, bei der Raffinierung des Petroleums, bei dem Waschen von Rohbenzin usw. im Gebrauch sind, und wie ein solcher in Fig. 46f. wiedergegeben ist. Nach dem Waschprozeß trennen sich Waschmittel und die gewaschenen Öle nach dem spez. Gewicht und können so mechanisch getrennt werden.

Die Auswaschwässer, welche CH_3COOH enthalten, werden mit dem Holzessig vereinigt und die beim Nachwaschen mit Sodalösung erhaltenen Natriumacetatlösungen eingedampft.

Die so durch die Destillation des Teeres gewonnenen, durch eine Redestillation von Teer und durch den Waschprozeß von Essigsäure befreiten Öle enthalten ca. 50 % Phenole und Kreosot und dienen als Rohmaterial zur Herstellung des reinen Kreosotes.

Das nachstehende Schema gibt die Verarbeitung des Laubholzteeres wieder:

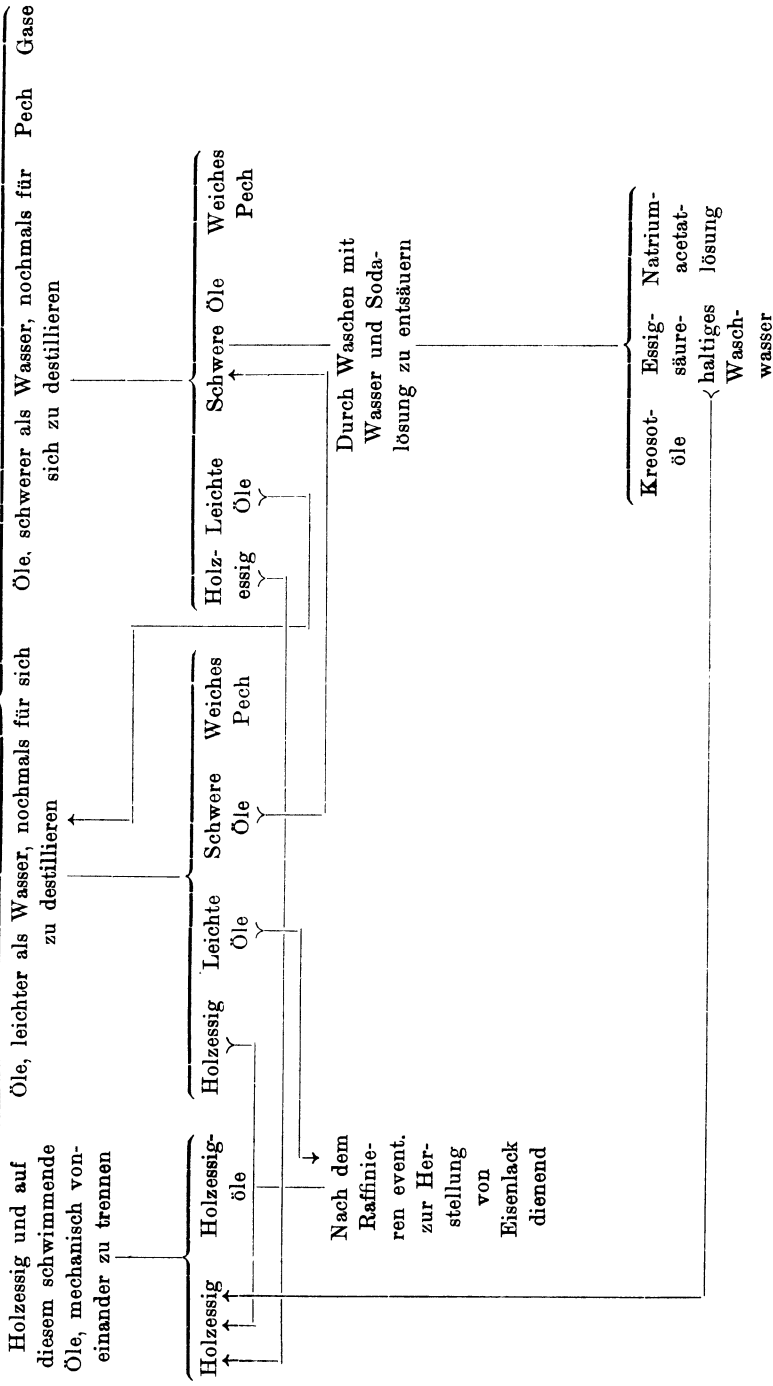
(Siehe Tabelle S. 206.)

Rohkreosotgewinnung. — Die Aufarbeitung der entsäuerten Kreosotöle bis zur Erlangung des Rohkreosots ist eine relativ einfache. Der Vollständigkeit halber sind die zur Vornahme dieser Operationen erforderlichen Apparate mit in die auf S. 295 gegebene Fig. 46 einer Teerdestillation aufgenommen. Daß bei der Teerdestillation erhaltene entsäuerte Kreosotöl wird in ein besonderes Reservoir geleitet und von hier aus in einem mechanisch angetriebenen Mischapparat mittels Pumpe oder Injektor eingeführt. Dieser Mischapparat besteht aus einem zylinderförmigen Oberteil und einem trichterförmig zulaufendem Unterteil. Der Apparat ist geschlossen, und es befindet sich in demselben ein Rührwerk, welches nach Art einer Schiffsschraube sich nicht mischende Flüssigkeiten emulsionsartig durcheinander rührt. In diesem sog. Agitator wird das Kreosotöl systematisch mit schwacher Natronlauge extrahiert. Dabei gehen sowohl das Kreosot, als auch alle vorhandenen Phenole in die Natronlauge über, wogegen die nicht in Natronlauge löslichen Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben und abgezogen werden.

In der alkalischen Kreosotlösung sind aber neben den gelösten phenolartigen Körpern noch suspendierte Produkte (Kohlenwasserstoffe) vorhanden, welche durch Einblasen eines Dampfstromes entfernt werden. Man bläst so lange Dampf ein, bis eine Probe des Destillates fast ölfrei erscheint. Die so vom Kohlenwasserstoff befreite, alkalische Kreosotlösung wird nun, behufs Isolierung des Rohkreosots in systematischer Weise mit Mineralsäure fraktioniert, gefällt. Als solche kommt zunächst Salz- oder Schwefelsäure in Betracht, aber es gelingt auch, die alkalische Kreosotlösung mit Hilfe von Kohlensäure (Rauchgase) zu zersetzen.

In der Regel benutzt man aber zur Zersetzung der Kreosotlauge Salz- oder Schwefelsäure, welche in entsprechender Verdünnung unter Umrühren in die Kreosotlauge eingelassen wird. Das Rohkreosot scheidet

Laubholzteer, durch Absetzen aus dem Holzessig erhalten, wird mit freiem Feuer destilliert.



sich auf der Oberfläche ab, und nach erfolgter Klärung wird die Salzlösung durch entsprechende Ablaufvorrichtungen entfernt.

Reinkreosotherstellung. — Die auf diese Weise erhaltenen, gebrauchsfähigen Kreosotfraktionen stellen aber nur ein Rohprodukt dar, welches zur Entfernung aller nicht flüchtigen Bestandteile (Teer usw.) zunächst einer Redestillation unterworfen wird.

Der Weg, welchen das auf eben beschriebene Weise erhaltene Kreosot bis zur Erlangung von Reinkreosot bezw. Reinguajakol durchmachen muß, ist ein ziemlich langwieriger und besteht in einer wiederholten Lösung in Natronlauge, Ausblasen der Natronlösung mit Dampf, fraktionierter Zersetzung derselben mit einer Mineralsäure und Redestillation des so erhaltenen Kreosotes nach erfolgter Oxydation.

Die hierzu erforderlichen Apparate sind ähnlich denen, welche für die Herstellung des Rohkreosotes beschrieben wurden.

Zur Durchführung der Fraktionierung werden meistens starkwandige, kupferne Blasen mit Kolonnen verwandt, und finden für die ersten Operationen Kupferkühler, für die letzte Operation dagegen Silberkühler Verwendung.

Es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, Kreosot aus dem Kreosotöl herzustellen, wenn kein höheres spez. Gewicht als 1,070 gefordert wird.

Die Herstellung von rationellen Mengen eines Kreosotes, welches beim Mischen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd nach kurzer Zeit infolge Bildung von Guajakalkalium fest wird, sich in verdünnter Natronlauge ohne Färbung und Trübung löst und ein spez. Gewicht über 1,08 bei 15° C. hat, ist keine leichte Aufgabe.

Im übrigen befassen sich nur ganz vereinzelte Holzdestillationsanlagen mit der Herstellung von Kreosot, welches meist das Erzeugnis chemischer Fabriken darstellt, die teils das Kreosotöl als Rohmaterial verwenden, die aber auch synthetische Herstellungsweisen benutzen.

B. Aufarbeitung des bei der Destillation von rohem Holzessig als Blasenrückstand verbleibenden Teeres, charakterisiert sub 2.

Auf S. 55/61 wurden bereits die wesentlichen Unterschiede erläutert, welche zwischen dem durch Absetzen aus dem Holzessig erhaltenen Teer und demjenigen bestehen, welcher bei der Destillation des Holzessigs als Verdampfungsrückstand gewonnen wird.

Der erstere gibt bei der Destillation außer dem Pech bedeutende Mengen ölartiger Produkte, deren Verarbeitung in dem vorangegangenen Kapitel des näheren beschrieben wurde, und außerdem gewisse Mengen eines holzgeisthaltigen Holzessigs.

Der als Verdampfungsrückstand von Holzessig erhaltene Teer dagegen gibt bei der Destillation nur zweierlei Produkte, und zwar:

einen relativ essigsäurereichen Holzessig auf der einen Seite und ein sehr sprödes Pech auf der anderen Seite.

Ihm fehlen ganz die ölartigen Fraktionen, durch welche der sog. Absetzteeer charakterisiert ist und wertvoll wird.

Über die Entstehung dieses als Verdampfrückstand aus dem Holzessig erhaltenen Teeres herrscht noch keine vollkommene Klarheit.

Der Holzessig ist infolge seines Gehaltes an Essigsäure, an Methylalkohol, Aceton und anderen ähnlichen Produkten imstande, eine lösende Wirkung auf die gemeinsam mit ihm kondensierten Teerprodukte auszuüben, und es unterliegt keinem Zweifel, daß auf diesem Wege gewisse Bestandteile des Absetztees vom Holzessig gelöst werden. Ebenso ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß während der Kondensationsperiode und speziell durch Einwirkung bestimmter Produkte des Teeres auf die im Holzessig stets vorhandenen und zur Kondensation neigenden Aldehyde, Ketone und Phenole eine Reihe neuer Verbindungen entstehen, welche gewisse Ähnlichkeit mit den Aldehydharzen haben und in ihrer äußeren Erscheinung dem Teer gleichen.

Dieser Rückstandsteer besitzt ferner neben seiner relativen Ölfreiheit die charakteristische Eigenschaft, Essigsäure in ziemlich beträchtlichen Quantitäten zurückzuhalten, wie dieses auch die auf S. 185 gegebene Zusammensetzung zeigt.

Der Rückstandsteer ist an und für sich für die Holzdestillation ein mehr oder weniger wertloses Produkt, und es würde nicht lohnen, denselben noch irgend wie weiter zu verarbeiten, wenn er eben nicht ziemlich bedeutende Quantitäten Essigsäure enthielte, die sich beim Erhitzen desselben mit indirektem Dampf, von 6—8 Atm., nicht mehr abdestillieren lassen.

Um nun diese im Rückstandsteer enthaltene Essigsäure nicht verloren zu geben, ist man gezwungen, denselben einer Destillation über freiem Feuer zu unterwerfen, da die mit einer normalen Dampfkesselanlage erreichbaren Temperaturen nicht zum Abdestillieren der Essigsäure aus dem Rückstandsteer genügen.

Die Destillation desselben mit freiem Feuer ist aber keine angenehme Operation, weil der Rückstandsteer beim Erhitzen auf höhere Temperaturen sehr leicht zum Überschäumen neigt und auch sehr leicht verkocht, wodurch allerhand Unbequemlichkeiten entstehen.

Viel leichter gelingt es, die Essigsäure aus dem Rückstandsteer zu gewinnen, und ohne daß die Gefahr einer Verkokung des Rückstandspeches besteht, wenn man die Destillation sowohl mit indirektem, als auch mit direktem Dampf zu gleicher Zeit ausführt; also genau so verfährt, wie weiter oben für Entwässerung des Absetztees beschrieben worden ist.

Zur Ausführung dieser Operation wird der Rückstandsteer in eine Kupferblase, ähnlich Fig. 40, S. 249 ausgestattet mit geschlossener, kupferner

Heizschlange und einer zweiten, offenen Schlange aus gleichem Material, eingefüllt, und alsdann der Blaseninhalt mit Hilfe der geschlossenen Schlange auf die Dampftemperatur erhitzt.

Sobald der eingefüllte Teer die Dampftemperatur zeigt, beginnt man mit dem vorsichtigen Einblasen von direktem Dampf unter Konstant-erhaltung der Temperatur durch die geschlossene Schlange und setzt auf diese Weise die Destillation fort, bis im Destillat nur noch geringe Mengen Essigsäure enthalten sind, deren Gewinnung sich nicht mehr lohnt.

Im allgemeinen kann man damit rechnen, daß man auf diese Weise eine ebenso große Menge verdünnte Essigsäure erhält, als man Rückstandsteer der Entwässerung unterworfen hat, und naturgemäß auch von fast dem gleichen Gehalt an Essigsäure wie dieser.

Nach vollendeter Operation wird das Pech, welches nach dem Erkalten spröder Natur ist, abgelassen, und es kann seiner geringwertigen Eigenschaften wegen in den meisten Fällen nur als Brennmaterial dienen.

Ein Zwischending zwischen dem Absetzteer und dem sog. Rückstandsteer bildet die Teerqualität, welche bei dem Meyerschen Teerscheide-Verfahren D. R. P. 189303 erhalten wird. Dieses Verfahren ist auf S. 185 eingehend behandelt worden, so daß ein nochmaliges Eingehen nicht notwendig ist.

Der Teer von dieser Herkunft stellt eine Mischung des Absetzteeres und des Rückstandsteeres dar. Die Aufarbeitung desselben geschieht entweder mittels direkten Feuers, falls man auf Teeröl reflektiert, oder nur in der eben beschriebenen Weise durch eine Destillation unter gleichzeitiger Verwendung von direktem und indirektem Dampf, wenn man nur die Gewinnung der noch im Teer enthaltenen Essigsäure und der geringen Mengen Holzgeist im Auge hat.

Das Pech, welches dieser Teer liefert, hält die Mitte zwischen dem Weichpech des Absetzteeres und dem spröden Hartpech des Rückstandsteeres. Es ist aber von genügender Qualität, um ebenso wie das erstere verkäuflich zu sein.

C. Verarbeitung von Nadelholzteer¹⁾ und Nadelholzteerölen, charakterisiert auf S. 60—61.

Ganz wesentlich unterscheiden sich die bei der trockenen Destillation von Nadelholz erhaltenen Teersorten von denjenigen, welche von harzfreiem Holz erhalten werden, deren Verarbeitung in den beiden vorausgegangenen Kapiteln behandelt worden ist.

¹⁾ Die Herstellung von Terpentinöl auf dem Wege der Destillation von harzreichem Nadelholz im Dampfstrom und ebenso auf dem Wege der Extraktion gehört nicht in den Rahmen dieses Buches, welches nur die Vorgänge, Ziele und Produkte der trockenen Destillation des Holzes behandelt.

Die Unterschiede in dem Werte dieser beiden Teerarten sind schon dadurch charakterisiert, das Laubholzteer in großen Mengen abzusetzen stets schwierig ist, und wenn dieses dennoch der Fall ist, immer nur zu einem relativ niederen Preise, der 3—4 M. pro 100 kg selten übersteigt.

Ganz anders dagegen wird im Handel der aus harzreichem Holz erhaltene Teer bewertet, welcher unter dem Namen von „Stockholmer Teer“ oder auch „Schwedischer Teer“, „Finnländischer Teer“, „Russischer Teer“ bekannt ist und in bedeutenden Mengen aus den betreffenden Ländern exportiert wird. Diese Teerart ist in jeder Quantität leicht abzusetzen, und die dafür erzielten Preise betragen das mehrfache von denjenigen, welche oben für Laubholzteer genannt sind.

Die Unterschiede zwischen diesen beiden Teerarten liegen darin, daß der Nadelholzteer Produkte der trockenen Destillation von Harz enthält, von denen der Laubholzteer frei ist.

Das Laubholz besteht seiner Hauptmenge nach aus Zellulose, Lignin und Wasser. Zellulose ist derjenige Bestandteil, welcher die Essigsäure liefert, aber keinen Methylalkohol. Lignin bildet Essigsäure und Methylalkohol, und beide geben bei der trockenen Destillation alle diejenigen Produkte, die im Laubholzteer enthalten sind und deren Entwirrung bis heute noch nicht gelungen ist.

Betrachtet man dagegen das harzreiche Nadelholz, so enthält dasselbe außer der Zellulose, dem Lignin und dem Wasser noch 2 weitere Produkte und oftmals in ganz erheblichen Mengen, nämlich das Terpentinöl und Harz, welches letzteres seiner chemischen Natur nach Abiëtinsäureanhydrid darstellt und den Namen „Kolophonium“ als Handelsartikel trägt.

Wird Holz von dieser Zusammensetzung der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man entsprechend der in ihm erhaltenen Mengen an Zellulose und Lignin zunächst Essigsäure und Holzgeist, allerdings in relativ geringeren Mengen, als wie aus Laubholz. Ebenso bilden sich die gleichen sonstigen Zersetzungsprodukte, welche man unter dem Begriff „Teer“ vereinigt.

Im Nadelholzteer müssen also zunächst die gleichen Produkte enthalten sein, wie diese der Laubholzteer aufweist.

Nun wurde oben aber schon erläutert, daß das Nadelholz noch 2 andere Körper enthält, nämlich Terpentinöl und Harz, und zwar sind diese Produkte in gewissen Koniferenhölzern in ganz respektablen Mengen enthalten, welche bis 20 % vom Holzgewichte ausmachen können, wie dieses Verfasser für gewisse Pinusarten im Süden der Vereinigten Staaten ermittelte.

Auch vom Splint befreite Wurzelstöcke europäischer Koniferenarten weisen oft einen 15—20 % betragenden Gehalt an Terpentinöl und Harz auf. Das Gemisch der beiden trägt nebenbei bemerkt im Handel den

Namen „Terpentin“, und der freiwillige Ausfluß, welcher aus verwundeten Koniferenstämmen hervortritt, stellt nichts anderes dar, als dieses Terpentin.

Es ist bekannt, daß Terpentinöl, welches erst bei 160—170° siedet, infolge der Eigenart seiner physikalischen Eigenschaften bereits mit Wasserdämpfen und unterhalb der Siedetemperatur des Wassers flüchtig ist.

Unterwirft man deshalb Nadelholz, welches im lufttrockenen Zustande doch immerhin 20 % oder auch mehr Wasser enthält, der trockenen Destillation, so wird zunächst das im Holz enthaltene Wasser dampfförmig entweichen und dabei das Terpentinöl mit verflüchtigen.

Durch die mit fortschreitendem Verkohlungsprozeß im Innenraum des Destillationsapparates immer mehr steigende Temperatur wird zunächst das Harz erweicht, es tritt auf die Oberfläche des Holzes heraus, und da schon nach kurzer Zeit des Destillationsbeginnes die Temperatur auf ca. 180° C. anlangt, so bleibt es nicht aus, daß das auf den einzelnen Holzscheiten in dünner Schicht ausgeschmolzene Harz gleichfalls der trockenen Destillation unterliegt, wodurch genau dieselben Zersetzungsprodukte entstehen, als wenn man Harz für sich allein der trockenen Destillation unterwerfen würde. Die dabei entstehenden Produkte sind bekannt unter den Namen „Pinolin“ als dem ersten Destillat, welches sich bei der trockenen Destillation des Harzes bildet, und den später folgenden „Harzölen“ von immer höher werdendem Siedepunkt. Der Destillationsrückstand besteht aus dem sog. „Harzkoks“.

Bei der Ausführung der trockenen Destillation des Holzes im größeren Maßstabe ist es nun, wie dieses schon früher wiederholt erläutert und begründet worden ist, fast unmöglich, in allen Teilen eines größeren Verkohlungsapparates und an allen Stellen desselben die gleiche Temperatur zu unterhalten.

Es wird also nicht ausbleiben, daß bei der trockenen Destillation von terpentinhaltigem Nadelholz bereits im ersten Stadium, d. h. der Verflüchtigung des Terpentinöles mit Wasserdämpfen, auch schon eine gewisse Menge Harz der destruktiven Destillation unterworfen wird, so daß sich dem eigentlichen Terpentinöl, welches schon im Holz fertig gebildet enthalten war, Pinolin beimischt, welches das erste Destillat der sekundären Zersetzung des im Holze enthaltenen Harzes darstellt.

Anfangs wird daher bei der Destillation von terpentinhaltigem Nadelholz, und wenn genügend große Destillationsapparate zur Verwendung kommen, — denn nur diese gestatten eine gute Trennung der Perioden — nur Terpentinöl übergehen. Im weiteren Verlauf der Operation mischt sich demselben Pinolin zu, später auch noch die Harzöle. In dieser Periode ist dann die Innentemperatur innerhalb des Verkohlungsapparates so hoch gestiegen, daß sich aus der Zellulose und dem Lignin bereits auch die normalen Teerbestandteile bilden, welche sich mit den Harzölen vereinigen und diese wieder mit dem Pinolin und dem Terpentinöl.

Das Resultat der Destillation von harzreichem Nadelholz kann also nicht ein reines Terpentinöl darstellen, sondern dasselbe ist stets mehr oder weniger gemischt mit dem Pinolin, mit den Harzölen und auch mit den gewöhnlichen Bestandteilen des Teeres.

Das terpenreiche Gemisch dieser Produkte bezeichnet man als „rohes Kienöl“ oder wohl auch „deutsches Terpentinöl“ oder „russisches Terpentinöl“.

Die zuerst aus dem Holzdestillationsprozeß von harzreichem Nadelholz erhaltenen Destillate enthalten wenig Teer, wenig Harzöle, wenig Pinolin und viel Terpene, während die letzten Destillate größtenteils aus Teer und Harz allein bestehen und nur wenig Pinolin und noch weniger Terpene enthalten. Alle diese Verhältnisse ergeben sich z. B. aus der auf S. 60—61 gegebenen Zusammensetzung der bei der Verkohlung von Nadelholz fraktioniert aufgefangenen Destillate.

Dieselben sind infolge ihres Gehaltes an Terpenen meist leichter als Holzessig und pflegen auf demselben zu schwimmen, zumal wenn derselbe nicht zu weit abgekühlt wird.

Behufs einer möglichst guten Trennung des Terpentinöles von den übrigen Zersetzungsprodukten des Holzes und des Harzes pflegt man, wie dieses aus obigen Ausführungen ja auch ohne weiteres hervorgeht, die Destillate nach ihrem spez. Gewicht fraktioniert aufzufangen.

Je nach ihrer Zusammensetzung kann man diese Destillate entweder als Rohkienöl oder als Rohteer bezeichnen.

Je kleiner der Verkohlungsapparat, je kleiner also die Charge des zu verkohlenden Holzes ist, um so mehr nähert sich die Zusammensetzung der zuerst erhaltenen Destillate denjenigen der letzten. Je größer der Verkohlungsapparat ist, um so leichter gelingt es, das im Holz vorgebildet enthaltene Terpentinöl für sich abzuschneiden, zumal wenn zwischen Verkohlungsapparat und Kühler noch ein besonderer Teerscheider eingebaut ist, oder wenn die Destillation des Nadelholzes in stehenden Öfen mit unterem Gasabzug vorgenommen wird. — Es sei hier auf die auf S. 116/121 beschriebenen Typen der schwedischen Öfen verwiesen, und außerdem sei noch bemerkt, daß eine große Menge des in Finnland und Rußland erzeugten Nadelholztees in meilerartigen Einrichtungen mit unterem Gasabzug gewonnen wird.

Dadurch, daß die bei der trockenen Destillation des Holzes sich entwickelnden Gase und Dämpfe gezwungen sind, den jeweiligen Verkohlungsapparat von dieser Type von oben nach unten zu durchstreichen, herrscht in dem oberen Teile des Verkohlungsapparates eine höhere Temperatur wie in dem unteren, wo sich noch mehr oder weniger wasserhaltiges Holz befindet. Die überhitzten Gase und Dämpfe sind also gezwungen, diese kühleren Zonen zu durchstreichen und kühlen sich hierdurch und auch durch die Verdampfung des Wassers aus dem Holze ab,

so daß sich nach Austritt aus dem Ofen die Temperatur der Gase und Dämpfe so weit erniedrigt hat, um eine Kondensation der Teerdämpfe bis zum tropfbar flüssigem Zustande herbeizuführen.

Ein Syphon, welches an der tiefsten Stelle angebracht ist, scheidet den kondensierten Teer aus, wodurch nach dem Kühler nur relativ teerfreie Destillate gelangen, welche notwendigerweise auch terpenreich sind.

In den allerseltensten Fällen aber ist das erhaltene, vom Holzessig durch eine Florentiner Flasche getrennte Destillat ein handelsfertiges Produkt. Immer muß dasselbe erst noch einer Raffinierung unterworfen werden, um wenigstens ein teerfreies Kienöl und einen relativ kienölarnten Teer aus den Rohprodukten zu isolieren.

Die erste Reinigungsoperation, welche in den Holzdestillationsanlagen meist immer ausgeführt wird, besteht darin, daß man die fraktioniert aufgefangenen Rohdestillate in eine kupferne Blase einfüllt, welche mit kupferner Heizschlange versehen ist und die mit einem kupfernen Kühler (siehe Fig. 47) in Verbindung steht. Man heizt das Rohkienöl bezw. den Rohteer bis auf Dampftemperatur an und bläst alsdann direkten Dampf in das Gemisch ein, genau so, wie dieses für die Entwässerung von Absetzteer mittels Dampf oder für die Entsäuerung von Rückstandsteer mittels Dampf beschrieben ist. Als Destillat, welches man auch fraktioniert auffangen kann, erhält man dann das rohe Kienöl des Handels und als Destillationsrückstand verbleibt der wasserfreie bezw. holzessigfreie Teer, welcher nach entsprechender Abkühlung direkt in die Versandfässer gefüllt werden kann.

Je nachdem man nun diesen Teer aus der ersten, zweiten oder dritten Fraktion (siehe Tabelle S. 61) usw. gewonnen hat, ist er mehr oder weniger wertvoll, und zwar geben die letzten Fraktionen den geringwertigeren Teer und die ersten Fraktionen die besseren resp. besten Qualitäten.

Der Unterschied liegt hauptsächlich in der Farbe, mit welcher sich der betreffende Teer auf hellem Holz ausstreichen läßt. Je heller der Anstrich, je schneller derselbe eintrocknet, je klebriger derselbe ist und je weniger er sich von Wasser abwaschen läßt, um so wertvoller ist die Teerqualität.

Das bei dieser Isolation des Nadelholzteeres aus dem Rohkienöl oder aus dem Rohteer selbst erhaltene Destillat stellt das Kienöl des Handels dar.

Die Reinheit desselben hängt naturgemäß mit dem Verfahren zusammen, welches zur Herstellung benutzt worden ist. Wie weiter oben schon ausgeführt, wird die Hauptmenge des Kienöls in einer mehr oder weniger primitiven Weise aus gemauerten Verkohlungsöfen in Rußland und Finnland gewonnen, und bei dieser Art der Gewinnung ist weder von einer Entwässerung des Teeres, noch von einer Entteerung des Kienöls die Rede. Dasselbe kommt einfach so in den Handel, wie es der primitive

Verkohlungsapparat liefert. Dieses Rohkienöl stellt eine schwarzbraune Flüssigkeit dar von stark empyreumatischem und durchdringendem Geruch,

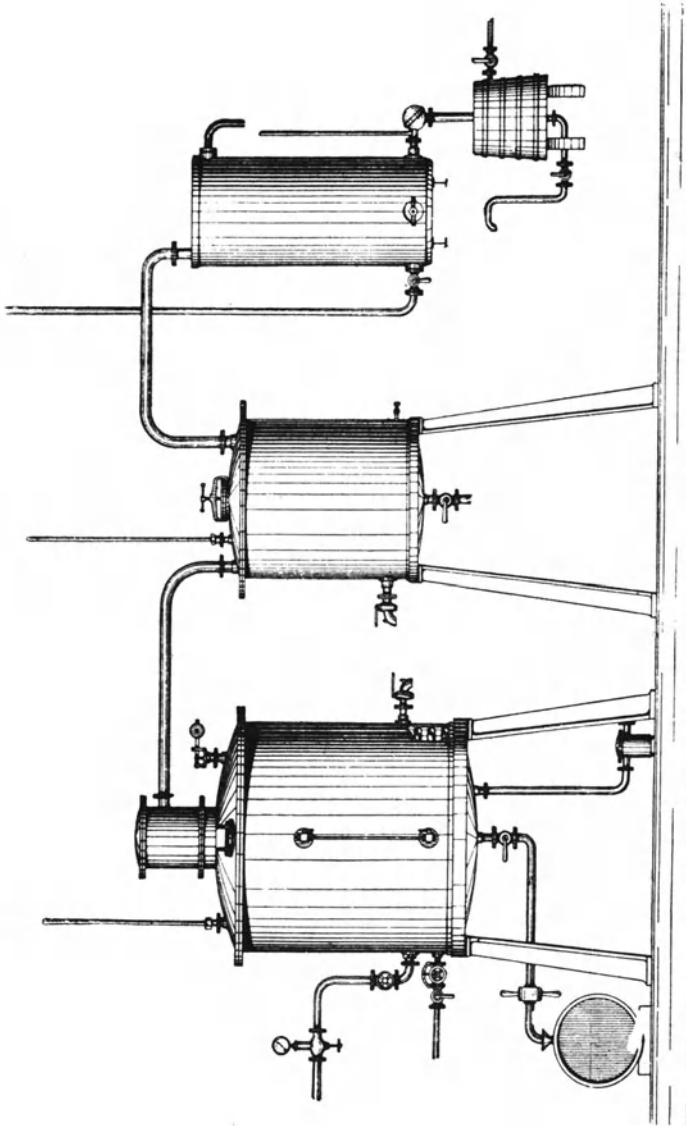


Fig. 47. Anlage zur Entteerung von Rohkienöl und zum Konzentrieren von Rohnadelholzteer.

welches infolge seines Teergehaltes, der ca. 10% beträgt, auch ein relativ hohes spez. Gewicht von 0,870—0,890 hat.

Die Zusammensetzung dieses Produktes ist eine ungemein komplizierte, und trotz der bereits vorliegenden Untersuchungen (siehe Atterberg, Berliner Berichte 13, 879, 1880, Harries, Berliner Berichte 31, 38, 1898

und Ossian Achan, Zeitschrift für angewandte Chemie 42, 1811) ist eine völlige Klarheit über die im Rohkienöl enthaltenen Produkte noch nicht geschaffen.

Wie wir bereits oben gesehen haben, setzt sich der Grundkörper des Rohkienöls zusammen aus Terpenen, welche teils fertig vorgebildet im Holz vorhanden waren, teils durch die trockene Destillation des Harzes entstanden sind, und aus Kohlenwasserstoffen, welche sich bei der trockenen Destillation von Zellulose, Lignin und Harz gebildet haben.

Als fernere Begleitprodukte finden sich freie Fettsäuren der Ameisensäurereihe, speziell Essigsäure. Es sind sämtliche Holzgeistbestandteile vorhanden, wie das Aceton, gebildet aus der Essigsäure, der Methylalkohol, entstanden durch die trockene Destillation von Lignin, und der Allylalkohol und noch viele andere der Holzgeistkomponenten. Es fehlen auch nicht Körper von Aldehydnatur, und nicht unbedeutend ist die Menge der sich im Rohkienöl befindenden, chemischen Produkte von Phenolcharakter.

Achan, Zeitschrift für angewandte Chemie 1907, Nr. 42, S. 1811 usw. hat außerdem noch folgende Produkte in mehr oder weniger größeren Mengen nachgewiesen:

- Furane (Furan, Silvan, Dimethylfuran);
- Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe (Benzol, Toluol, Xylol);
- Diketone der aliphatischen Reihe (Diacetyl, Acetylpropionyl);
- Furfurol;
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe;
- alkylierte Chinone.

Den Schluß der beobachteten Bestandteile bildet, wie schon oben erwähnt, ein gewisser Prozentsatz Teer, welcher ja stets im Rohkienöl enthalten ist.

Die Aufgabe der Raffinierung des Kienöls besteht nun darin, die in diesem Gemisch der verschiedensten chemischen Produkte enthaltenen Terpene nach Möglichkeit herauszuschälen, um so ein Produkt herzustellen, welches dem amerikanischen Terpentinöl sowohl in bezug auf seine physikalischen Konstanten, als auch auf sein äußeres Aussehen und seinen Geruch nahe kommt.

Durch die im Süden der Vereinigten Staaten raubbauähnlich betriebenen Ausnutzungen der dortigen Kiefernbestände in den Staaten Georgia, Alabama, Virginia und Mississippi behufs Herstellung von Terpentinöl aus dem aus diesen Bäumen ausfließenden Terpentin ist zu erwarten, daß in nicht allzuferner Zeit die Produktion von Terpentinöl bedeutend zurückgehen wird, und es wäre dann wohl daran zu denken, durch eine intensivere Ausnutzung der in Rußland, Finnland und Schweden und auch noch in anderen Ländern vorhandenen harzreichen Wurzeln von Koniferen, durch trockene Destillation derselben, einen Ersatz des Terpentinöles herzustellen.

Aber auch heute schon ist dies eine lohnende Aufgabe, zumal wenn die Preise des Terpentinöles, wie dieses sehr oft geschieht, eine bedeutende Höhe erreicht haben, die es fast ausschließt, das Terpentinöl für äußere Anstriche usw. zu verwenden. Hier bietet sich dem raffinierten Kienöl ein weites Absatzgebiet, nur setzt eine solche Verwendung voraus, daß dem Kienöl der eigenartige, vielen unangenehme, Kopfschmerz erzeugende Geruch absolut genommen wird.

Dieser scharfe Geruch des Kienöls wird hauptsächlich durch die in ihm enthaltenen Diketone bedingt, wie Achan gefunden hat, auch von den sonstigen Bestandteilen, wie z. B. dem Allylalkohol und ebenfalls von Schwefelverbindungen, wie dieses Verfasser konstatierte.

Zur Reinigung des Kienöls bedarf es nicht nur einer sorgfältigen Fraktionierung, sondern es muß hier auch eine Reinigung auf chemischem Wege stattfinden, um diese zahlreichen Begleitprodukte, soweit sie störend wirken, zu beseitigen.

Es leuchtet ein, daß es wohl ganz aussichtslos ist, aus dem Rohkienöl ein Produkt herzustellen, welches in allen seinen Eigenschaften den nur aus Terpenen bestehenden, amerikanischen Terpentinöl gleich ist. Die Raffinierung kann immer nur soweit gehen, daß man ein dem amerikanischen Terpentinöl ähnliches Raffinat aus dem Rohkienöl erhält.

Sehen wir uns die oben genannten Komponenten des Rohkienöls an, so bemerken wir ohne weiteres, daß die Entfernung der flüchtigen Fettsäuren, der Phenole und des Teeres keinerlei Schwierigkeiten bieten kann.

Zu deren Beseitigung wird das Rohkienöl mittels Dampf auf ca. 130—150° C. erhitzt und alsdann direkte Dampf eingeblasen, welcher alle flüchtigen Produkte, selbst mit einem Siedepunkt von über 200° C., aus dem als Rückstand verbleibenden Teer abtrennt. Das so erhaltene fraktioniert aufgefangene Destillat enthält alsdann noch sämtliche oben genannte Bestandteile mit Ausnahme des Teeres und aller derjenigen Produkte, welche bis zur Erreichung der Innentemperatur von ca. 150° C., also vor dem Einblasen von direktem Dampf überdestilliert und besonders aufgefangen worden sind.

Die Menge dieser Produkte ist durchaus verschieden und hängt ganz und gar von der Herstellungsart des Rohkienöls ab.

Diese leicht siedenden Bestandteile sind es speziell, welche dem Rohkienöl den unangenehmen Geruch verleihen, und geht man wohl nicht fehl, wenn man als Geruchsträger die Schwefelverbindungen, die Diketone und die Holzgeistkomponenten, speziell den Allylalkohol, ansieht.

Die Abscheidung aller vor 150° C. übergehenden Bestandteile bei der Entteerung des Rohkienöls bildet schon eine ganz wesentliche Reinigung und eine noch wesentlichere Verbesserung seines Geruches. Es ist klar, daß mit diesen leichter siedenden Destillaten auch ein Teil der Terpene mitübergeht, doch muß ein solches Opfer gebracht werden, um die Hauptmenge in besserer Qualität zu erhalten.

In diesen Vorlauf treten auch die flüchtigen Säuren ein.

Die Hauptmenge des bei der obigen Destillation erhaltenen Destillates ist schon von relativ reinem Geruch und enthält nur noch wenig flüchtige Fettsäuren, dafür aber noch die Phenole, die Aldehyde und sämtliche Kohlenwasserstoffe.

Zur Entfernung der ebengenannten Produkte (flüchtige Säuren, Aldehyde, Schwefelverbindungen, Phenole) wird das aus dem Rohkienöl mit Wasserdampf im Apparat (Fig. 47) erhaltene Destillat zunächst mit Natronlauge von bestimmter Konzentration und bestimmter Menge (der Versuch muß diese Mengenverhältnisse feststellen) in stehenden Agitatoren (siehe Fig. 48), wie solche bereits früher für die Behandlung der Holzteerschweröle beschrieben sind, behandelt.

Dadurch werden die flüchtigen Fettsäuren und die Phenole direkt gebunden, es werden die Aldehyde verharzt, und es werden schließlich auch die Ketone kondensiert und in schwerer flüchtige Produkte verwandelt, welche bei der darauf folgenden Rektifikation zur Ausscheidung gelangen.

Der Behandlung mit Natronlauge folgt in den meisten Fällen eine Behandlung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure, wodurch die Furane, die Aldehyde und die ungesättigten Verbindungen mehr oder weniger entfernt werden.

Es ist erforderlich, die Schwefelsäure in relativ geringer Konzentration anzuwenden, weil starke Schwefelsäure auch auf Terpene wirkt und solche durch Kondensation in höher siedende Produkte verwandelt. Die Schwefelsäure nimmt nach ihrer Einwirkung auf das zu raffinierende Kienöl eine mehr oder weniger braunschwarze Farbe an und zeigt dadurch, welche intensive Wirkung sie auf die Verunreinigungen dieses Produktes ausgeübt hat.

Der Schwefelsäurewäsche, welche man gewöhnlich in dem gleichen Apparat, wie die Wäsche mit Natronlauge ausführt, folgt nach dem Abziehen der mit den Verunreinigungen beladenen und dunkel gefärbten Schwefelsäure noch eine mehrmalige Wäsche mit Wasser und endlich noch eine solche mit verdünnter Natronlauge.

Das nun im Wäscher verbleibende Produkt, welches eine orangenartige Farbe besitzt, ist zum größten Teil von seinen Begleitprodukten befreit, selbstverständlich mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe, welche sich durch keinen der bisher genannten Prozesse entfernen lassen.

Allerdings enthält das gewaschene Rohkienöl auch noch einen Teil der durch das Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure usw. entstehenden Umwandlungsprodukte der oben genannten Verunreinigungen in Lösung. Diese sind aber äußerst schwer flüchtig, so daß sie auf dem Wege der Rektifikation von dem Gemisch aus Terpenen und Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden können.

Es bleibt nun noch übrig, die Kohlenwasserstoffe so weit von den Terpenen zu trennen, daß die ersteren ungefähr dem Siedepunkte des amerikanischen Terpentinöls entsprechen. Diese Trennung kann nur auf

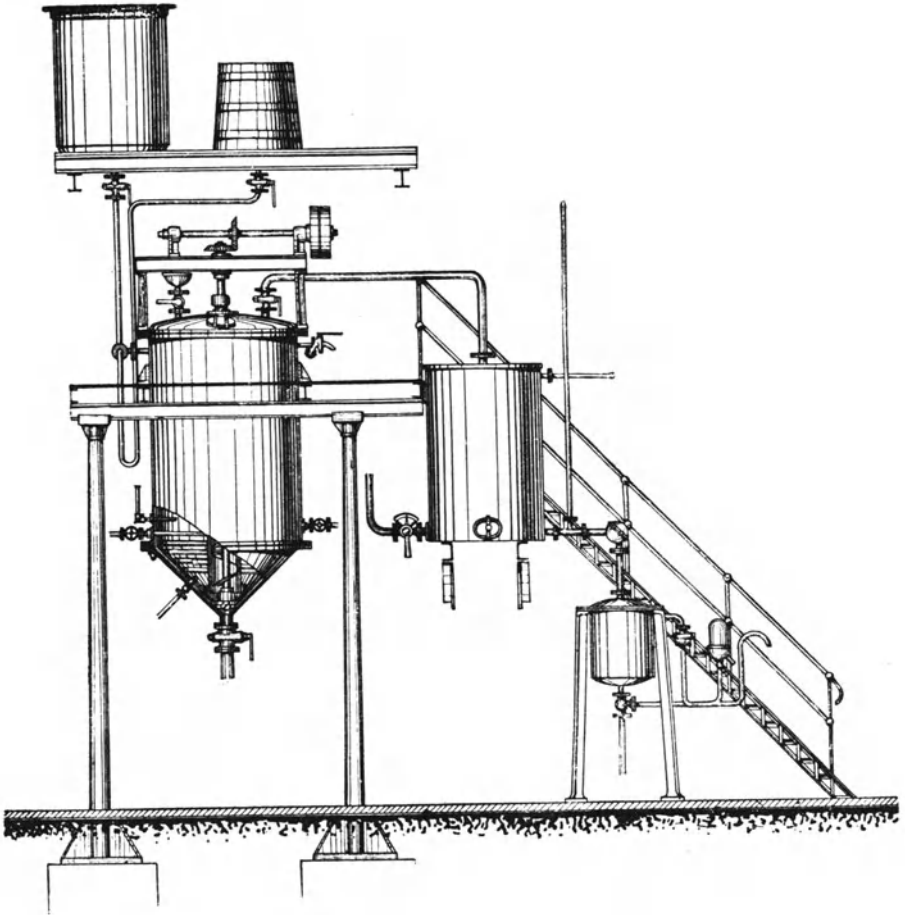


Fig. 48. Stehender Universalmisch- und Destillierapparat zur Behandlung von Kienöl mit Lauge und Säure.

dem Wege der fraktionierten Destillation ausgeführt werden, denn einen anderen Weg hierfür gibt es nicht.

Entweder wird diese fraktionierte Destillation mit freiem Feuer unter Anwendung eines Kolonnenapparates bewerkstelligt, oder man destilliert fraktioniert im Dampfstrom oder man fraktioniert endlich — und dieses ist der richtigste Weg — das Gemisch von Terpenen und Kohlenwasserstoffen in entsprechend konstruierten Kolonnenapparaten — ähnlich

Fig. 49 — unter Vakuum und Zuhilfenahme von gespanntem Dampf als Heizmittel.

Die hierfür in Betracht kommenden Apparate ähneln durchaus denen, welche für die periodische Rektifikation des Holzgeistes, der Essigsäure

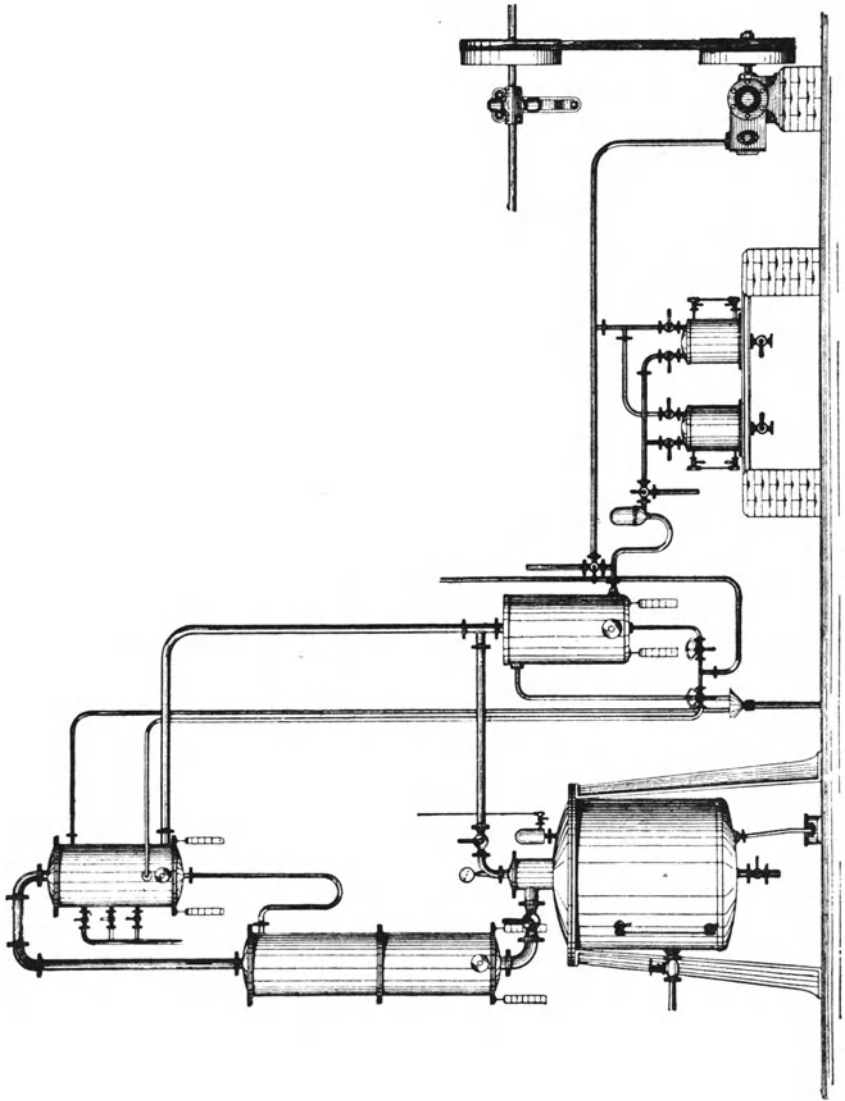


Fig. 49. Vakuumrektifizierapparat zum Raffinieren von entteertem Kienöl.

oder des Acetons in Frage kommen und deren Bauelemente bereits früher erörtert worden sind.

Da nun das obige Gemisch über 160° siedet, und da es mit Hilfe von Dampf normaler Spannung unmöglich ist, Produkte von diesem Siede-

punkt und unter Anwendung von Kolonnen zu destillieren, so ist es notwendig, zur Ausführung dieser Operation eine entsprechende Siedepunktniedrigung dadurch herbeizuführen, daß man die gesamte Destillation im luftverdünnten Raume ausführt. Auf diese Weise gelingt es leicht, den Siedepunkt bis auf 110—120° herabzudrücken und dadurch die Möglichkeit zu schaffen, auch Kienöl genau so im Kolonnenapparat fraktionieren zu können, wie jedes andere Produkt, welches bis 120° C. usw. siedet.

Der einzige Unterschied zwischen den für die Vakuumdestillation in Anwendung kommenden Apparaten von denjenigen, welche wir bereits früher kennen lernten, besteht darin, daß der Kühler der ersteren mit 2 Vakuumvorlagen verbunden ist, welche mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen, und in welche die Destillate abwechselnd eingeleitet werden. Sobald eine Vorlage gefüllt ist, wird die andere eingeschaltet, die erstere entleert und nach erfolgter Evakuierung wiederum zur Aufnahme des Destillates bereit gehalten.

Durch diese Destillation im Vakuum mit Hilfe eines entsprechend konstruierten Kolonnenapparates gelingt es ohne Schwierigkeit, den Siedepunkt des zu raffinierenden und vorher chemisch gereinigten Destillates aus dem Rohkienöl innerhalb der zulässigen Grenzen, welche für das echte Terpentinöl gelten, zusammenzudrängen; es gelingt auch, dem Destillat eine wasserhelle Farbe zu erteilen und frei von nicht flüchtigen Rückständen zu erhalten.

Dem Destillat ist dann auch der strenge Geruch genommen worden, und wenn es auch nicht gelingt, ein raffiniertes Kienöl von absolut demselben Geruch, wie amerikanisches Terpentinöl, zu erhalten, so erzielt man doch unzweifelhaft den Erfolg, daß das fertige Destillat nach der Vakuumrektifikation jedwede Spur eines unangenehmen Geruches verloren hat, ja manche ziehen den an Zitronenöl erinnernden Geruch des raffinierten Kienöls dem des amerikanischen Terpentinöls vor.

Die aus der ersten Dampfdestillation des Rohkienöls erhaltenen Vorläufe werden einem ähnlichen Raffinationsprozeß unterworfen und die dabei erhaltenen Produkte, soweit sie noch auf Kienöl umzuarbeiten sind, den entsprechenden Fraktionen desselben zugemischt. Man vereinigt auch wohl die Vorläufe und die Nachläufe, um so eine Art Sekundaware zu erhalten.

Es lassen sich für die Aufarbeitung keine bestimmten Vorschriften machen, da sich dieselben durchaus nach der Möglichkeit des Absatzes der verschiedenen Produkte richten.

Achtzehntes Kapitel.

Formaldehyd.

A. W. v. Hofmann entdeckte diesen Körper 1867, und durch die Arbeiten von Tollens, von Loew, Kablukow und Trillat wurde das anfangs sehr primitive Herstellungsverfahren weiter ausgearbeitet. Speziell dürfen die Arbeiten von Tollens darauf Anspruch machen, diejenigen gewesen zu sein, welche es der Technik ermöglichten, den Formaldehyd in größerem Maßstabe herzustellen.

Die Darstellungsmethode beruht auf Oxydation des Methylalkohols durch Sauerstoff, und zwar benutzt man als Sauerstoffquelle die atm. Luft.

Mischt man atm. Luft mit Sauerstoff im Verhältnis der Oxydationsgleichung



und leitet dieses Gemenge über einen als Sauerstoffüberträger fungierenden Körper, so oxydiert der Sauerstoff den Methylalkohol zu Formaldehyd.

Die Reaktion tritt nicht bei gewöhnlicher Temperatur ein, sondern man muß den als Sauerstoffüberträger dienenden Körper, die „Kontaktmasse“, vor dem Zutritt des Methylluftgemisches auf eine Temperatur von ca. 300° C. oder noch mehr erhitzen.

Diese Reaktion ist es, welche schon A. W. v. Hofmann zur Herstellung des Formaldehydes benutzte, und auch bis zum heutigen Tage gibt es noch kein anderes Verfahren, welches mit der Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation des Methylalkohols konkurrieren könnte.

So ist versucht worden, den Formaldehyd durch Oxydation von Äthylen, von Methan mittels Luft resp. Sauerstoff durchzuführen. Man hat auch versucht, Ameisensäure Salze auf dem Wege der trockenen Destillation in Formaldehyd zu verwandeln, aber alle diese Bemühungen zur Herstellung von Formaldehyd auf einer industriellen Basis sind fehlgeschlagen.

Nach obiger Gleichung erfordern 32,04 g $CH_3OH = 16$ g = 11,2 l Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck. Da nun die 11,2 l Sauerstoff = 53,33 l Luft entsprechen, so ergibt sich daraus, daß 100 g Methylalkohol von 100 % = 169,5 l Luft von 0° und 760 mm Druck erfordern.

Bei t^0 und dem Barometerstand B berechnet sich die erforderliche Luftmenge, wenn w die Spannung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes bei der Temperatur t^0 darstellt, nach der folgenden Formel:

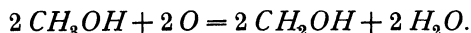
$$V \frac{t^0}{B} = \frac{X \cdot 760 (273 + t)}{(B - w) \cdot 273}.$$

Bezieht man diese Gleichung auf Luft von ca. 15^0 C. und einen mittleren Luftdruck, so ergibt sich, daß für 1 g Methylalkohol mindestens 2 l Luft vorhanden sein müssen, damit der Sauerstoff zur Oxydation des ersteren ausreicht.

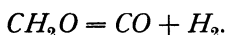
Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß ein Gemisch dieser Art für die Formaldehyderzeugung aus Methylalkohol nicht brauchbar ist, weil die Reaktion, welche einen durchaus exothermischen Charakter trägt, viel zu lebhaft verläuft und infolgedessen der Prozeß eine ganz andere Richtung einschlägt, als wie dieses nach der obengenannten Formaldehydbildungsgleichung aus Methylalkohol zu erwarten wäre.

Durch die Versuche von Orloff über die Herstellung und die Eigenschaften des Formaldehyds,¹⁾ speziell durch die Untersuchung der beim Oxydationsprozeß sich bildenden Gase und die Identifizierung derselben, hat sich herausgestellt, daß der Formaldehydbildungsprozeß stets von Nebenreaktionen begleitet ist.

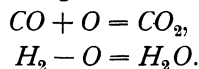
Zunächst vollzieht sich in der Kontaktmasse die normale Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd nach der bereits oben erwähnten Gleichung:



Beim Durchtritt von Formaldehyd durch die heißen Kontaktmassen tritt nun aber ein teilweiser Zerfall des Formaldehydes zu Kohlenoxyd und Wasserstoff ein, gemäß der Formel:



Da nun der Sauerstoff, welcher in den Prozeß eingeführt wird, nicht ganz zur Formaldehydbildung verbraucht wird, so werden die beiden Gase weiter oxydiert, und zwar das Kohlenoxyd zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser, nach folgender Gleichung:



Alle diese Reaktionen haben einen exothermen Charakter und infolgedessen ist es erklärlich, daß die Kontaktmasse, nachdem dieselbe in voller Wirkung ist, eine relativ hohe Temperatur annimmt. Je höher nun die Temperatur der Kontaktmasse, um so mehr verläuft die Formaldehyd-

¹⁾ Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und der technischen Verwendung, sowie neue Untersuchungen über seine Herstellung und über pyrogenetische Kontaktreaktionen von J. E. Orloff, Inspektor der Industrieschule in Kostroma, Priv.-Dozent der Kaiserl. Universität in Moskau. Ins Deutsche übertragen von Dr. Karl Kietzbl.

bildung unter Zerfall des Formaldehydes in Kohlenoxyd und Wasserstoff und Oxydation dieser Produkte zu Kohlensäure und Wasser.

Für eine rationelle Formaldehyddarstellung ist es also unerlässlich, die Oxydation des Methylalkohols mittels der Kontaktmassen bei einer Temperatur auszuführen, welche soeben für eine genügende Umwandlung von Methylalkohol zu Formaldehyd ausreicht.

Die Formaldehydbildung ist an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden, welche nach den Versuchen von Orloff bei ca. 300° C. liegen soll. Geht man unter diese Temperatur herunter, so geht auch die Formaldehydbildung bedeutend zurück oder hört ganz auf, überschreitet man dieselbe, so treten die obenerwähnten Nebenreaktionen in vermehrtem Maße auf und die Ausbeute wird entsprechend reduziert.

Obleich Verfasser, welcher seit mehr als 10 Jahren mit der Formaldehydindustrie in enger Fühlung steht, mit diesen Ausführungen nicht ganz konform geht, so glaubte derselbe solche doch anführen zu müssen, weil Orloff zum erstenmal auf freiem, wissenschaftlichem Wege die Formaldehydbildung aus Methylalkohol studiert hat.

Leider lassen sich diese wissenschaftlichen, mit kleinen Mengen Methylalkohol ausgeführten Untersuchungen nicht so ohne weiteres auf die Praxis übertragen, aber die Arbeiten Orloffs haben doch ganz entschieden dazu beigetragen, den Formaldehydbildungsprozeß aufzuklären.

Wie oben schon erwähnt, hängt die Reaktionstemperatur der Kontaktmasse und ebenso die Umsetzung des Methylalkohols zu Formaldehyd und das mehr oder weniger große Auftreten der obengenannten Nebenreaktionen von der Zusammensetzung des der Kontaktmasse zugeführten Luftalkoholgemisches ab.

Die erste Aufgabe der Formaldehydfabrikation muß es daher sein, ein Luftalkoholgemisch in durchaus regelmäßigen Mengen und von durchaus gleicher Zusammensetzung in den Formaldehydbildungsprozeß einzuführen.

Die Wege, welche Tollens und auch Orloff zur Erreichung dieses Zweckes eingeschlagen haben, kann der Verfasser nicht als einwandfrei gelten lassen, da bei den von diesen beiden angewandten Apparaten wohl die Luft regulierbar ist, aber nicht der Methylalkohol als solcher.

Zur Herstellung des Luftalkoholgemisches verwenden dieselben kupferne Blasen, in welchen der Methylalkohol durch irgend eine Wärmequelle erhitzt wird und durch welche die Luft — sei es auf dem Wege des Saugens oder Drückens — hindurchgeleitet wird. Es ist klar, daß je nach der Wärmezufuhr zum Methylalkohol auch die Verdampfung desselben eine mehr oder weniger große ist, und daß — einen konstanten Luftstrom vorausgesetzt — dadurch die Zusammensetzung des Luftalkoholgemisches naturgemäß Schwankungen unterliegen muß. Außerdem bilden solche Vorräte von kochendem Methylalkohol immerhin eine Quelle von Feuers- und Explosionsgefahr.

Der Verfasser hat durch sein D. R. P. 106495 alle die ebengenannten Übelstände beseitigt, indem er das Luftalkoholgemisch dadurch darstellt, daß gemessene Mengen flüssigen Methylalkohols nach dem Gegenstromprinzip durch gemessene und vorgewärmte Luftmengen zur Verdampfung gelangen. Die Verdampfung des Methylalkohols ist auf diese Weise von der Wärmezufuhr total unabhängig, da niemals mehr Methylalkohol im Apparat vorhanden ist, als der in der Zeiteinheit eintretenden gleichfalls gemessenen Luftmenge zugeführt werden muß.

Diese Methode der Herstellung des Luftalkoholgemisches nach dem obengenannten D. R. P. des Verfassers hat sich außerordentlich gut bewährt. Als Beweis dafür darf wohl gelten, daß von den bislang existierenden ca. 30 Formaldehydanlagen der Welt 18 nach dem Verfahren des Verfassers arbeiten.

Die Formaldehydfabrikation aus Methylalkohol beginnt also mit der Herstellung eines Luftalkoholgemisches von ganz konstanter Zusammensetzung. Dabei muß als eine unerläßliche Voraussetzung gelten, daß der zur Verdampfung gelangende Methylalkohol rein ist, das heißt, er muß mindestens 99 %ig sein und darf nicht mehr wie höchstens $\frac{1}{2}$ % Aceton enthalten, da sich in der Praxis ergeben hat, daß mit Methylalkohol von geringerem Reinheitsgrad die Ausbeuten zurückgehen. Es handelt sich also nicht nur um den Acetongehalt, der störend wirkt, sondern auch um das Vorhandensein von Nachlaufprodukten, also Bestandteilen, die über 66° C. sieden, und vor allen Dingen auch um das Vorhandensein von event. mineralischen Stoffen, wie z. B. Chlor, welches nach Berichten der Literatur in dem Methylalkohol angetroffen worden ist und welches schon, in Spuren anwesend, äußerst störend auf den Formaldehydprozeß wirkt.

Nächst der Einrichtung zur Herstellung eines konstant zusammengesetzten Luftalkoholgemisches bildet der Oxydationsapparat den nächst-wichtigsten Teil einer industriellen Anlage zur Herstellung von Formaldehyd.

Derselbe besteht in seiner einfachsten Form aus einem Kupferrohr, welches mit der Kontaktmasse gefüllt ist. Als solche ist entweder Platin oder Kupfer, platinierter oder mit Kupfer überzogener Asbest, platinierter oder mit Kupfer überzogener Koks empfohlen worden, auch Platinspäne oder Kupferspäne und endlich gerolltes Platindrahtgewebe oder Kupferdrahtgewebe. Von allen diesen Kontaktmassen hat sich in der Praxis das Kupferdrahtgewebe am besten bewährt, jedenfalls ist es in seiner Wirkung dem Platin bedeutend vorzuziehen, auch dem Eisen, welches nur als ein minderwertiger Katalysator zu gelten hat.

An Stelle eines einzigen Oxydationsrohres kann man auch mehrere verwenden (wie dieses Verfasser schon vor 10 Jahren getan hat) und so dem ganzen Oxydationskörper eine mitrailleusenartige Form geben.

Die im Innern dieser Oxydationskörper befindliche Kontaktmasse muß dem Auge sichtbar sein, ferner muß eine Einrichtung vorhanden sein,

um dieselbe zur Einleitung des Prozesses auf dunkle Rotglut zu erhitzen. Früher geschah dieses durch Umhüllen der Kontaktrohre mit glühenden Kohlen oder mit Hilfe einer Benzinlötampe, deren Flamme man mit der Kontaktmasse in Berührung brachte, oder auch durch eine sehr komplizierte und teure elektrische Erwärmung und endlich durch Platinschwamm, welchen man an der Kontaktmasse zur Oxydation brachte, ganz ähnlich wie man die Auergasbrenner anzündet. Verfasser bewirkt die Entzündung auf wesentlich einfachere Weise und benutzt hierzu das Methylalkoholluftgemisch selbst.

Für eine bestimmte Leistung zur Herstellung von Formaldehyd aus Methylalkohol ist es naturgemäß erforderlich, auch einen bestimmten freien Querschnitt in den Oxydationskörpern zu haben, und ebenso muß die Masse des Kontaktkörpers und vor allen Dingen die Oberfläche in einem bestimmten Verhältnis zu seiner Leistung stehen.

Zu einer bestimmten Produktion an Formaldehyd aus Methylalkohol in der Zeiteinheit gehört stets eine bestimmte Menge Kontaktmasse von bestimmter Oberfläche. Ein zu wenig oder ein zu viel der Kontaktmasse hat einen Einfluß auf die zu erzielenden Ausbeuten.

Sobald die Kontaktmasse auf irgend eine der vorhererwähnten Arten auf die Reaktionstemperatur angewärmt ist, und sobald das Luftalkoholgemisch mit der vorgeheizten Kontaktmasse in Berührung kommt, tritt sofort Formaldehydbildung ein, welche sich durch ein Erglühen der Kontaktmasse zu erkennen gibt. Dieses Glühen der Kontaktmasse, welches durch Glimmerfenster beobachtet werden kann, unterhält sich während der ganzen Dauer des Formaldehydprozesses und bedarf weiter keiner Wärmezuführung von außen. Im Gegenteil ist hier eine bestimmte Abkühlung am Platze, und aus diesem Grunde werden die mitrailleusenartigen Kontaktkörper gern genommen, weil dieselben der Luft eine große Abkühlungsfläche darbieten.

Wenn man auch ein Luftalkoholgemisch von der erfahrungsgemäß richtigsten Zusammensetzung verwendet, und wenn auch das Gewicht und die Oberfläche der Kontaktmasse im richtigen Verhältnis zu der zugeführten Menge des Luftalkoholgemisches stehen, so gelingt es doch niemals, den Formaldehydbildungsprozeß so weit zu treiben, daß als Reaktionsresultat der 40 %ige Formaldehyd des Handels entstände.

Der Formaldehyd wird im Handel gewöhnlich nach Volumprozenten verkauft. Ein 40 Vol.-%iger Formaldehyd ist also ein solcher, welcher in 100 l = 40 kg Formaldehyd von 100 % enthält. Da nun das spez. Gewicht des Formaldehydes von 40 Vol.-% ca. 1,085—1,090 ist, so berechnen sich hieraus ca. 36—36,5 Gewichtsprocente. Ein Formaldehyd, welcher in 100 kg ca. 36 kg Formaldehyd von 100 % und ca. 64 kg Wasser enthält, ist aber nicht haltbar, weil der Formaldehyd mit der Zeit durch Polymerisation in Diformaldehyd oder Triformaldehyd (Trioxymethylen) übergeht, wodurch unerwünschte Trübungen entstehen.

Man ist also gezwungen, die Polymerisation zu verhindern. Dieses gelingt dadurch, daß man im fertigen Formaldehyd noch eine gewisse Menge Methylalkohol beläßt, welche je nach der Jahreszeit und der Lufttemperatur ca. 33—40 %, gerechnet vom 100 %igen Formaldehyd, beträgt. Der Formaldehyd des Handels setzt sich infolgedessen nicht aus 36 % Formaldehyd und 64 % Wasser zusammen, sondern er besteht aus ca.

36 % Formaldehyd,
12 „ Methylalkohol,
52 „ Wasser.

Oben wurde also bereits ausgeführt, daß es unmöglich ist, bei der Oxydation des Formaldehydes mittels Luft durch Kontaktmassen den Methylalkohol in Formaldehyd von der ebengenannten Zusammensetzung überzuführen, denn der Prozeß verläuft nie quantitativ, und es verbleibt stets eine gewisse Menge Methylalkohol unoxydiert, und zwar um so mehr, je mehr Methylalkohol das Alkoholluftgemisch enthält und je geringer die Reaktionstemperatur ist, je dunkler also die Kontaktmassen erscheinen.

Das die Kontaktmassen verlassende Dampfsgemisch enthält also Formaldehyd, Wasser, Methylalkohol, geringe Mengen Methylal und in den Gasen: Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und event. auch Sauerstoff und nach den Untersuchungen von Orloff auch Äthan.

Aufgabe der Fabrikation ist es nun, den Formaldehyd von obiger Zusammensetzung aus diesem Gemisch von Reaktionsprodukten abzuscheiden. Früher geschah dieses in der Weise, daß man die Gase und Dämpfe, welche von den Kontaktkörpern kamen, durch Kühler führte, in welchen die Hauptmenge des Formaldehydes, des Wassers, des überschüssigen Methylalkohols und des Methylals kondensiert wurde.

Auf diese Weise wurde ein flüssiges Produkt erhalten, welches ca. 30 % Formaldehyd enthält, aber neben diesem noch bedeutende Mengen Methylalkohol, welche nicht verloren gegeben werden konnten. Man sah sich infolgedessen veranlaßt, dieses flüssige Gemisch einer Rektifikation in Kolonnenapparaten zu unterwerfen, um den überschüssigen Methylalkohol zu entfernen und diesen alsdann durch Wasser zu ersetzen. Diese Abtrennung des Methylalkohols und Ersatz desselben durch eine entsprechende Menge Wasser bietet nun durchaus keine Schwierigkeiten. Dagegen ist es unmöglich, diese Operation ohne erhebliche Verluste auszuführen.

Verfasser, welcher früher auch auf diese Weise die Konzentration des aus dem Oxydationsprozeß erhaltenen Formaldehydes durchführte, wendete deshalb eine fraktionierte Kühlung der aus den Kontaktkörpern kommenden Gase und Dämpfe an, um auf diesem Wege die Isolation des Formaldehydes zu ermöglichen, unter gleichzeitiger kontinuierlicher Separation des überschüssigen Methylalkohols.

Tollens arbeitete schon ähnlich, obgleich es nach seinem Verfahren nicht gelingt, den Methylalkohol so weit zu entfernen, daß der handels-

fertige Formaldehyd nicht mehr davon enthält, als unbedingt notwendig ist. Es ist klar, daß die Ausbeute an Formaldehyd zurückgeht, und daß der Einstandspreis um so höher wird, je mehr Methylalkohol im fertigen Handelsprodukt neben dem Methylalkohol verbleibt. Mit Hilfe des von dem Verfasser eingeführten Verfahrens — welchem sich Orloff angeschlossen hat —, der fraktionierten Kühlung der Oxydationsprodukte des Methylalkohols gelingt es, in dem ausgeschiedenen Formaldehyd jedweden Gehalt an Methylalkohol zu erreichen. Man hat es dabei ganz in der Hand, die Handelsprodukte mit 36 % Formaldehyd und 12 % Methylalkohol aus dem Apparat austreten zu lassen, oder man kann Formaldehyd von 40 und mehr Prozent bei beliebigem Gehalt an Methylalkohol erzeugen.

Es ist ersichtlich, daß dieser Teil der Apparatur eine große Rolle spielt, und daß die Ausbeute von dem guten Funktionieren desselben zum Teil mit abhängig ist.

Nachdem es auf diese Weise gelungen ist, den Formaldehyd in Form der fertigen Handelsware direkt aus den Oxydationsprodukten abzuscheiden, und nachdem auch der überschüssige Methylalkohol in konzentrierter Form zu gleicher Zeit abgesondert wird und wieder in den Betrieb zurückgeht, würden nun nur noch die obengenannten Gase — Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Äthan — übrig bleiben resp. aus dem Apparat zu entfernen sein.

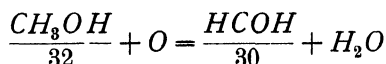
Diese Gase kann man aber nicht so ohne weiteres in das Freie entweichen lassen, denn sie haben sich auf dem Wege durch den Apparat mit Methylalkohol gesättigt, und die rationelle Herstellung des Formaldehydes erfordert es, diese nicht unerheblichen Mengen Methylalkohol aus dem Gasstrom zu regenerieren.

Dies geschieht dadurch, daß man die Gase in einem Skrubber beliebiger Konstruktion mit Wasser wäscht, welches den Methylalkohol und auch das vorhandene Methylal aufnimmt, wodurch eine 20—30 %ige Methylösung entsteht, die auf dem Wege der periodischen oder kontinuierlichen Rektifikation wiederum auf das konzentrierte Ausgangsmaterial (Methylalkohol von 99 %) umzuarbeiten ist, um dann in den Betrieb zurückzugehen.

Eine Formaldehydanlage besteht aus folgenden Teilen:

1. der Einrichtung zur konstanten Zufuhr von Luft,
2. dem Methylalkoholverdampfer,
3. der Mischvorrichtung für Methylalkohol und Luft,
4. den Oxydationsapparaten,
5. der Einrichtung zur Ausscheidung des überschüssigen Methylalkohols und Kondensation des fertigen Formaldehydes,
6. der Einrichtung zur Auswaschung der Abgase,
7. der Einrichtung zur Konzentration der Abgaswaschwässer.

Was nun die Ausbeute anbelangt, so sollte man — wenn keine Nebenreaktionen auftreten würden — nach der Gleichung



und unter Berücksichtigung der auf S. 321 gegebenen tatsächlichen Zusammensetzung des Formaldehydes des Handels (36 % $HCOH$, 12 % CH_3OH , 52 % H_2O) aus 100 kg Methylalkohol des Handels theoretisch 195 Formaldehydlösung von 40 Vol.-% und obiger Zusammensetzung erhalten können.

Diese Zahl kann man aber in der Praxis niemals erreichen, da die auf S. 317 genannte Nebenreaktion unvermeidlich mehr oder weniger eintritt.

Die größte Ausbeutezahl, welche Verfasser mit seinem System jemals erreichte, betrug 175 kg Formaldehyd von 40 Vol.-% aus 100 kg Methylalkohol von 99 %, also ca. 90 % der Theorie, und wurde diese Ausbeutermittlung unter ständiger Kontrolle des Prozesses seitens eines erfahrenen Chemikers ausgeführt.

Muß man aber die Führung des Prozesses einem Arbeiter überlassen — führt man also die Kontrolle durch einen Chemiker nur zeitweilig aus —, so ist es nicht möglich, die obengenannte Ausbeute von 175 % zu erhalten. Unter den normalen Bedingungen der Praxis sinkt dieselbe auf 150 bis 160 %, bezogen auf Methylalkohol von 99 %, der nicht mehr als 0,5 % Aceton als Verunreinigung enthält, und auf handelsfertigen Formaldehyd von 40 Vol.-%, der 36,5 % $HCOH$, 12—14 % CH_3OH , 50—52 % H_2O enthält.

Nächst der Intelligenz des Arbeiters ist die Ausbeute von der Temperatur des Kühlwassers, der Reinheit der Luft und vor allem von der sicheren Funktion der zur Herstellung des Methylalkoholluftgemisches dienenden Einrichtung abhängig.

Das Verfahren der Formaldehyddarstellung erscheint einfach — in Wirklichkeit ist es aber nicht so, jedenfalls nicht, wenn man auf konkurrenzfähige Ausbeuten an handelsfähiger Ware ankommen will.

Neunzehntes Kapitel.

Weiterverarbeitung der Holzkohle auf Briketts.

Die großstückige Holzkohle, erhalten bei der Verkohlung von Scheitholz, ist ohne weiteres ein leicht verkäufliches Produkt. Neben dieser großstückigen Kohle wird aber stets auch ein bestimmter Prozentsatz von Abfallkohle erhalten, welcher durch das Herausziehen der Kohlen aus den Retorten und durch den Kohlentransport innerhalb der Fabrik entsteht. Diese kleinstückige Kohle ist im Verhältnis zur großstückigen wenig bewertet, und so sehen sich größere Holzdestillationen — denn nur solche verfügen über eine genügende Menge lohnend zu verarbeitender Abfallkohle — manchmal veranlaßt, eine höhere Bewertung dieses Produktes zu erstreben. Dieses gelang in früheren Zeiten durch die Überführung des Holzkohlenabfalles in Holzkohlenbriketts, wie solche zur Beheizung von Eisenbahnwagen, Innenräumen usw. vielfach zur Anwendung kamen, überhaupt für alle solche Fälle, bei denen Kohle ohne Geruch-, Ruß- und Rauchentwicklung zur langsamen Verbrennung gelangen sollte.

Diese Holzkohlenbriketts erzielten in früheren Jahren einen guten Preis, der oft das doppelte der Naturkohle betrug, und es war also für einzelne Holzverkohlungen, welche noch in der Lage waren, Holzkohlenabfälle von anderen Fabriken aufzukaufen, eine recht lohnende Beschäftigung, diese Brennbriketts herzustellen. Unterstützt wurde die Fabrikation durch die Spiritusindustrie insofern, als diese in früheren Zeiten einen erheblichen Verbrauch an Filterkohle hatte. Dieselbe mußte aus der großstückigen Kohle durch Brechen und darauffolgendes Aussieben aller der Teile, welche eine bestimmte Korngröße nicht aufwiesen, und Ausglühen derselben hergestellt werden. Dabei resultierten erhebliche Mengen nicht verkäuflicher Körnungen, welche aber in bester Weise als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Holzkohlenbriketts Verwendung finden konnten. Es war somit die Herstellung von Filterkohle und Holzkohlenbriketts unzertrennlich. Durch Verbesserungen in der Konstruktion der Spiritusraffinerapparate, sowie der Rektifizierverfahren ist der Verbrauch an Filterkohle sehr zurückgegangen, und ebenso verdrängten die Verbesserungen in der Beheizung der Eisenbahnwagen Schritt für Schritt die nach heutigen Begriffen primitive Beheizung durch Briketts, und es wird momentan der Bedarf der deutschen Eisenbahnverwaltungen an Briketts

nicht mehr betragen als ca. 300 Waggons pro anno. Immerhin bildeten auch noch in den letzten Jahren diese bescheidenen Brikettproduktionen bei dem für die Briketts angelegten Preise von 12—13 M. pro 100 kg eine lohnende Beschäftigung, die aber unlohnend wurde, als die inzwischen verkrachte Kasseler Trebertrocknungsgesellschaft mit Briketts auf dem Markt erschien, welche zu Schleuderpreisen abgestoßen wurden, so daß der Preis derselben auf ca. 7 M. und noch darunter anlangte, eine Bewertung, die den Fabrikanten nur noch einen geringen Nutzen abwirft, der nicht im Verhältnis zu den Unannehmlichkeiten steht, welche der höchst unsaubere Brikettierbetrieb mit sich bringt. Wie bekannt, erstrebte die A.-G. für Trebertrocknung das schon so oft vergeblich gesuchte Ziel der rationellen Verkohlung von Holzabfällen und hoffte dieses Ziel durch Ankauf der schon früher besprochenen Bergmannschen Patente zu erreichen. Es entstanden in schneller Aufeinanderfolge eine große Anzahl von Fabriken, welche nach dem Bergmannschen Patente Holzabfälle zu verwerten suchten. Bald stellte sich aber nach Inbetriebnahme dieses Verfahrens heraus, daß keine transportfähige Holzkohle aus den vorher brikettierten Spänen erhalten werden konnte, so daß sich die Gesellschaft auf einmal einer Unmasse von Holzkohlenklein gegenüber sah, für welches Verwertung erst geschaffen werden mußte. Dieses Produkt schien nun für die Herstellung von Bahnbriketts wie geschaffen, und es entstanden einige Fabriken, welche sich auf diese Produktion warfen und naturgemäß den Preissturz hervorriefen.

Die Fabrikation dieser Holzkohlenbriketts unterscheidet sich wesentlich von der Brikettierungsart der Braunkohlen- oder Steinkohlenbriketts. Diese letzteren werden lediglich aus der betreffenden gepulverten Kohle durch starkes Pressen hergestellt, meistens ohne Zusatz, wenn das Bitumen der betreffenden Kohle für die Brikettierung ausreicht. Die Holzkohlenbriketts dagegen erhalten Zusätze, welche sich hauptsächlich aus Natronsalpeter und Stärkekleister zusammensetzen. Letzterer hat den Zweck, die Bindung der Kohleteilchen zu bewirken, während dem Salpeter lediglich die Rolle des Sauerstoffüberträgers zukommt, damit die Holzkohlenbriketts ihrer besonderen Bestimmung gemäß ohne künstliche Luftzuführung rauchlos und geruchfrei verbrannt werden können.

Die Fabrikation selbst wird in der Weise ausgeführt, daß zunächst die zu verarbeitende Holzkohle unter Verwendung von Schüttelsieben pulverisiert wird. Das gesiebte Produkt kommt dann in Feinmühlen, von denen verschiedene Konstruktionen in Anwendung sind. Dem so erhaltenen Holzkohlepulver werden in besonderen Mischmaschinen Natronsalpeter und Stärkekleister zugemischt und dann die ganze Masse den Kollergängen zugeführt, welche die endgültige Mahlung und Mischung herbeiführen.

Nach dem Durchgang von Auflockerungswalzwerken kommt das Mischprodukt in die Holzkohlenpressen, welche die eigentliche Brikettierung

ausführen. Die Größe dieser Pressen ist sehr verschieden. Gewöhnlich liefern dieselben ca. 10000 Stück Steine pro Tag von 0,3—0,5 kg Gewicht. Die gepreßten Steine werden abgenommen und auf bereitstehende Etagenwagen zur Nachtrocknung aufgestapelt, welche alsdann in Trockenkanäle eingeschoben werden. Die Wagen sind aus Flacheisen angefertigt und ungefähr $1\frac{1}{2}$ m lang, 1 m breit und 1,3 m hoch. Dieselben tragen 5 Etagen, welche aus Drahtgeweben oder gelochten Blechen gebildet sind. Auf diese Platten werden die Briketts vorsichtig aufgeschichtet und dieselben dann in die Trockenkanäle geführt. Letztere stellen gemauerte lange Gänge dar, welche an beiden Seiten durch Türen verschlossen sind und innen durch Rippenrohre auf 50—70° erwärmt werden können. Gewöhnlich vereinigt man verschiedene derartige Trockenkanäle zu einem System und trocknet anfangs bei niederer Temperatur, um allmählich auf die Endtemperatur zu gelangen, indem man die Kohlenwagen in bekannter Weise von einem Kanal zum andern überführt. Links und rechts vor diesen Kanälen befinden sich Gleise mit Drehscheiben zum leichten Transport der Wagen. Die Kanäle müssen gut entlüftet sein, da sonst wegen Ansammlung der Brüden der Trockenprozeß nur langsam vor sich geht. Häufig kommt es auch vor, daß eine Entzündung der Kohle eintritt, und es muß natürlich die erforderliche Beobachtung stattfinden, damit Brände nicht entstehen können.

Die fertigen Briketts werden untersucht, ob sie in bezug auf Brenndauer und Ascherückstand den eingegangenen Verpflichtungen genügen, und wenn dieses der Fall ist, werden dieselben direkt vom Wagen in kleinere Kästen eingeschichtet, in denen der waggonmäßige Versand der Briketts stattfindet. Die ganze Anlage ähnelt den Brikettierungsanstalten für Stein- und Braunkohle, und die Rentabilität der Arbeit hängt vielfach von der maschinellen Einrichtung ab.

Zwanzigstes Kapitel.

Analytischer Teil.

Wie in allen Gebieten der technischen Chemie, so hat sich auch in der Holzverkohlung die analytische Überwachung des Betriebes und die Untersuchung der aus- und eingehenden Produkte in bester Weise bewährt. Während in früheren Zeiten die Holzverkohlung in rein empirischer Weise, ohne jede wissenschaftliche Aufsicht durchgeführt wurde, hat es der Konkurrenzkampf mit sich gebracht, dem Ausbringen an Produkten die höchste Aufmerksamkeit zu widmen und die Fabrikate selbst in Qualitäten zu liefern, die hinter denen der Konkurrenz nicht zurückstehen und deren Herstellungskosten auf Minimalsätze herabgedrückt worden sind.

Diese Verhältnisse haben dem Chemiker auch die Holzverkohlungsindustrie erschlossen, und die dadurch erzielten Erfolge haben veranlaßt, daß jetzt fast jede Anlage ein Laboratorium besitzt und Fachleute darin beschäftigt.

Wenden wir uns nun den analytischen Arbeiten zu, welche in der Holzverkohlungsindustrie und in der Aufarbeitung der Destillate zu Ganz- und Halbfabrikaten zu leisten sind, so kommen folgende Rohmaterialprüfungen in Frage:

- A. 1. Holz,
2. Brennmaterialien,
3. Kalk,
4. Schwefelsäure.

Außer diesen Rohmaterialien müssen die nachstehend verzeichneten Halbfabrikate und Handelsprodukte einer chemischen Untersuchung auf ihre Qualitätsbeschaffenheit unterzogen werden, und zwar erstreckt sich diese Prüfung hauptsächlich auf folgende Produkte:

- B. a) holzessigsaurer Kalk,
- b) Holzessig,
- c) Aceton,

- d) Acetonöle,
- e) Essigsäure,
- f) Rohholzgeistanalyse,
- g) deutscher Denaturierungsholzgeist,
- h) öster.-ungar. Holzgeist,
- i) englischer Holzgeist,
- k) französischer Holzgeist.
- l) amerikanischer Holzgeist.
- m) Reinmethyl,
- n) Formaldehyd,
- o) Teer,
- p) Kienöl,
- q) Holzkohle.

A. Rohmaterialienprüfung.

Eine Erläuterung der chemischen Untersuchung der unter A genannten Rohmaterialien kann nur so weit berücksichtigt werden, als die entsprechenden Untersuchungsmethoden nicht an und für sich Allgemeingut von Lehrbüchern der chemischen Analyse sind, wie z. B. die Untersuchung der Brenn- und Schmiermaterialien, von Schwefelsäure usw.

a) Die Untersuchung des Holzes.

Das Holz von Laubbäumen setzt sich zusammen aus Zellulose, Lignin und Wasser, das der Nadelbäume aus Zellulose, Lignin, Harz, Terpenen und Wasser.

Die Zellulose liefert bei der trockenen Destillation des Holzes Essigsäure, Lignin, den Methylalkohol, Harz und Terpene, das sogenannte Kienöl.

Die Menge des im Holz enthaltenen Wassers ist von großem Einfluß auf den Brennmaterialverbrauch, die Leistung der Anlage und die Ausbeuten.

Darum sollte nur lufttrockenes Holz verkohlt werden, also Holz von annähernd 20 % Wassergehalt.

Zur Ermittlung desselben werden aus einer Anzahl Scheite, welche dem Holzlager als Durchschnitt entnommen sind, diverse Scheiben von ca. 5 mm Dicke und vom Profil des Scheites quer zur Holzlängsfaser herausgeschnitten, gewogen und dann bis zur Gewichtskonstanz im Luft-trockenschrank bei ca. 125° C. (ca. 10 Stunden) getrocknet.

Die Bestimmung des Harzgehaltes vom Nadelholz geschieht durch Extraktion mittels Äthers oder leichten Benzins in Soxhlets Extraktionsapparat, dessen Handhabung als bekannt vorausgesetzt wird.

Die im Nadelholz vorhandenen Terpene werden durch eine mit dem zerkleinerten Holze ausgeführte Destillation im Dampfstrom ermittelt, wobei sich das Holz in einem Autoklaven befindet, in welchen Dampf unter Erhaltung eines Arbeitsdruckes von ca. 3 Atm oder von etwas höherer Spannung eingeführt wird. Das auf diese Weise verflüchtigte Terpenöl scheidet sich — bei Vorhandensein genügender Mengen — auf dem mäßigen Destillat ab, von welchem es getrennt und dem Gewichte nach ermittelt wird.

b) Die Bewertung des gebrannten Kalkes.

Der Ätzkalk (CaO) findet in der Holzverkohlung hauptsächlich Anwendung zum Neutralisieren des Holzessigs, behufs Herstellung von grauem holzessigsauerm Kalk. Außerdem dienen noch kleinere Quantitäten als Zusatzmittel bei der Rektifikation des Holzgeistes.

Der erstgenannte Hauptzweck erfordert naturgemäß einen möglichst reinen Ätzkalk, und muß derselbe tunlichst frei von Magnesia sein, weil die Gegenwart derselben die Ausbeuten herabdrückt, denn 1 Teil Essigsäure liefert ca. 1,31 Teile essigsaueren Kalk, aber nur ca. 1,18 Teile essigsauere Magnesia.

Außer Magnesia darf der Kalk nur wenig in Essigsäure unlösliche Teile, wie Ton und Sand, enthalten, da diese Stoffe bei der Herstellung von essigsauerm Kalk durch Vermehrung des Preßschlammes Verluste hervorrufen und außerdem durch das erforderliche Nachwaschen eine unnötige, vermehrte Verdampfungskosten herbeiführende Verdünnung der Kalklauge verursachen.

Einen größeren Gehalt an Magnesia bezw. Ton erkennt man schon an der Art und Weise, wie sich der Kalk mit Wasser löscht, da beide einen „mageren Kalkbrei“ ergeben.

Da diese Erscheinungen sehr gut eine Beurteilung in bezug auf Magnesiaanwesenheit zulassen, und die vorhandenen unlöslichen Bestandteile leicht beim Lösen einer Kalkprobe in verdünnter Salzsäure bezw. Essigsäure abzuschätzen sind, so begnügt man sich meistens mit diesen Proben, welchen der Kalk vor der „Einsumpfung“ unterworfen wird.

Hat man sich so von der Abwesenheit gröberer Verunreinigungen überzeugt, so pflegt man gewöhnlich mit einer in bestimmtem Verhältnis mit Wasser abgelöschten Menge Kalk noch eine Bestimmung mittels eines Baumé-Aräometers vorzunehmen und an der Hand der S. 330 folgenden Tabelle den Gehalt an CaO zu kontrollieren.

Man wiegt 100 g Ätzkalk genau ab, löscht diesen mit Wasser, und sobald der Zerfall in weichen Kalkbrei eingetreten ist, spült man in eine Literflasche und füllt schließlich zur Marke auf.

Nach guten Umschütteln füllt man in einen nicht zu engen Spindelzylinder, senkt das Aräometer ein und liest bei 15°, ehe die Kalkmilch sedimentiert, schnell ab.

Kalkmilch-Tabelle.

Grade Baumé	Gewicht von 1 l g	CaO im Liter g	Grade Baumé	Gewicht von 1 l g	CaO im Liter g
1	1007	7,5	16	1125	159
2	1014	16,5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

Ein unreiner Kalk wird sich durch diese schnell auszuführenden Proben sicher verraten, und hat man es dann in der Hand — wenn dies erforderlich sein sollte —, eine intensivere Prüfung vorzunehmen.

Quantitative Kalkanalyse. — Diese erstreckt sich auf:

1. Wassergehalt, ermittelt durch gelindes Glühen im Platintiegel, wobei jedoch event. vorhandene Spuren organischer Substanz und ebenso ein event. Kohlensäuregehalt mit als Wasser in Rechnung kommen.
2. Unlösliches. 1 g Ätzkalk wird in Salzsäure gelöst, der Rückstand ausgewaschen und getrocknet.
3. Acidimetrische CaO-Bestimmung. Bestimmung des CaO und der MgO auf maÑanalytischem Wege. 200 g eines guten Durchschnittsmusters des Ätzkalkes werden abgelöscht und zum Liter aufgefüllt, und davon wiederum 100 ccm auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden 25 ccm = 1 g Ätzkalk abpipettiert und unter Anwendung

von Phenolphthalëin mit $\frac{n}{1}$ Salzsäure unter tropfenweisen Zusatz derselben titriert, bis die Rosafarbe eben verschwunden ist. In diesem Momente ist vorhandener kohlensaurer Kalk noch nicht angegriffen, ebenso etwa vorhandene kohlensaure Magnesia.

Da die Magnesia fast immer in Form von kohlensaurer Magnesia vorhanden ist und diese dasselbe Verhalten zeigt wie $CaCo_3$, so genügt in fast allen Fällen die acidimetrische Bestimmung des CaO in der beschriebenen Form zur Beurteilung der Kalkqualität, weil $CaCo_3$ und $MgCo_3$ nicht mit titriert werden.

Maßanalytische Mg-Bestimmung. — Der genaue Mg -Gehalt wird gewichtsanalytisch nach der bekannten Methode bestimmt. Für die vorliegende Aufgabe kann man sich aber auch mit Vorteil einer maßanalytischen Methode bedienen, indem man zunächst die Gesamtalkalität bestimmt und dann in einer zweiten Probe den Kalkgehalt nach der maßanalytischen Methode von Mohr, welche in folgender Weise ausgeführt wird: 25 ccm einer auf ca. 0,2% Ätzkalkgehalt verdünnten Kalkmilch werden in einem graduierten Kolben mit 25 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure versetzt und dann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt. Darauf erhitzt man zum Sieden und füllt nach dem Erkalten zur Marke (200 ccm) auf. Nach dem Durchschütteln wird durch ein trockenes Filter filtriert und alsdann 100 ccm des blanken Filtrates nach Zusatz von ca. 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 60° C. gebracht und mit Chamäleonlösung, deren Wirkungswert gegen die angewandte $\frac{n}{10}$ Oxalsäure bekannt ist, zurücktitriert.

Die verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung werden von den angewandten 25 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure im Verhältnis ihres Wirkungswertes abgezogen und dann in der Differenz die an Kalk gebundene Oxalsäuremenge gefunden: 1 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure = 0,0028 CaO .

Da durch die vorausgegangene acidimetrische Bestimmung der Gesamtgehalt an CaO und MgO ermittelt ist, hat man nur nötig, den nach Mohr bestimmten Kalkgehalt in Abrechnung zu stellen, um aus der Differenz den Mg -Gehalt des vorliegenden Ätzkalkes zu erfahren.

B. Analyse der Fabrikate.

a) Untersuchung des essigsauren Kalkes.

Während in den eigentlichen Holzdestillationen der essigsaure Kalk als Verkaufsprodukt zur Untersuchung gelangt, ist derselbe in den Essigsäure- und Acetonfabriken als Rohmaterial, welches mit einem bestimmten Gehalt gekauft wird, analytisch zu bewerten.

Wie schon früher ausgeführt worden ist, wird die Hauptmenge des auf Essigsäure und Aceton verarbeiteten holzessigsäuren Kalkes aus Amerika nach Deutschland importiert. Die gesamte amerikanische Produktion liegt fast in einer Hand oder vereinigt sich wenigstens zum Verkauf in dieser Hand. Bei Abschlüssen wird natürlich ein bestimmter Gehalt zugrunde gelegt, der bei amerikanischem Kalk ca. 80—82 % reines Kalkacetat im bei 125° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Muster beträgt, und ist für den amerikanischen Verkäufer die Analyse von Stillwell & Gladding in Neuyork maßgebend.

Dieser Analyse ist wiederum die Destillationsmethode von Fresenius zugrunde gelegt, welche einwandfrei alle flüchtigen, im essigsäuren Kalk vorhandenen Fettsäuren bestimmen läßt.

Die Methode gründet sich darauf, daß man den essigsäuren Kalk mit überschüssiger Phosphorsäure zersetzt und die frei gewordenen flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Im Destillat, welches seinem Volumen nach bekannt ist, wird dann die Essigsäure acidimetrisch bestimmt.

Bestimmung nach Fresenius. — Zur Ausführung der Analyse muß man sich zunächst ein gutes Durchschnittsmuster des Holzkalkes verschaffen. Dies bietet bei Erzeugung des Holzkalkes, also innerhalb der Holzdestillation selbst, nicht die geringste Schwierigkeit, indem der Arbeiter nur nötig hat, von jeder fertig gedarrten und in die Versandsäcke abgefüllten Partie eine Probe in ein für diesen Zweck bereitstehendes geschlossenes Glas zu geben. Sobald dann eine Waggonladung abgeht, kommt der Inhalt dieses Glases zur Untersuchung ins Laboratorium.

Viel schwieriger gestaltet sich eine Probenahme für die Essigsäure- und Acetonfabriken, welche den Holzkalk in Säcken kaufen.

In beiden Fabrikbetrieben wird der Holzkalk meist in den Säcken gelagert, es findet also eine Entleerung der Säcke erst dann statt, wenn die Apparate mit dem Kalkacetat befüllt werden. Solange darf man aber — um die Reklamationsfristen nicht zu versäumen — mit der Analyse nicht warten, andererseits ist es aber auch ganz unmöglich, jeden Sack zu öffnen, um den Inneren desselben die Probe zu entnehmen.

Man verfährt deshalb zur Probenahme in der Weise, daß man mit Hilfe eines Messingrohres — einem sog. Probenehmer — von ca. 15 mm lichter Weite (ähnlich einem Korkbohrer), welches unten geschärft und oben mit einem Handgriff versehen ist, den Sack anbohrt und den Probestecker dabei möglichst weit einführt. Dann zieht man zurück und füllt das im unteren Teil des Bohrers befindliche Rohmaterial in das Probeglas. Es ist erforderlich, die Probe aus dem Sackinneren zu entnehmen, weil die oberen bzw. unteren Partien in absichtlicher Weise besseres Material enthalten können. Die äußeren seitlichen Partien sind oftmals infolge der

Witterungseinflüsse (Regen usw.) etwas feucht und deshalb nicht geeignet, ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben.

In dieser Weise entnimmt man je nach der absoluten Menge des ankommenden Holzkalkes jedem fünften oder auch jedem zehnten Sack mit Hilfe des Probestechers ein Muster, welche alle in einem verschlossenen Gefäße gesammelt werden. Ist die Menge nicht zu groß, so läßt man die Proben zur Erzielung einer einheitlichen Form in einem gewöhnlichen eisernen Stoßmörser pulverisieren.

Zur Ausführung der Analyse verbindet man eine Retorte von ca. 200 ccm Inhalt einerseits durch den aufsteigend angeordneten und dann stumpfwinklig nach unten gebogenen Retortenhals mit einem Liebig-schen Kühler, andererseits mit einer zur Entwicklung von direktem Wasserdampf dienenden Blech-, Kupfer- oder Glasflasche, deren Dampfzuführungsrohr mittels Kork in die Retorte eingeführt ist und durch eine Spitze auf den Boden derselben mündet. Der Wasserdampfentwickler trägt ein ca. 2 m hohes Sicherheitsrohr, um etwas gespannten Dampf erzeugen zu können. Die Retorte selbst steht auf einem einfachen Drahtnetz oder besser auf einer Asbestplatte und wird mittels eines Bunsenbrenners mit Pilzaufsatz geheizt oder auch durch eine Spirituslampe, Petroleumlampe usw.

Nachdem man alles entsprechend vorbereitet hat — das Wasser im Kochkessel kann schon angeheizt werden —, löst man die Retorte aus ihrer Verbindung und führt in den Hals derselben eine über ein rundes Holz gedrehte Papierhülse ein, welche den Zweck hat, beim Einfüllen des essigsauren Kalkes ein Beschmutzen des Kolbenhalses und dadurch event. entstehende Verluste zu vermeiden.

Man wiegt nun mit Hilfe einer kleinen Handwage annähernd 5 g des Holzkalkes ab, füllt damit ein Aluminiumschiffchen von bekannter Tara und ermittelt alsdann das genaue Gewicht, welches meistens nur um einige Zentigramm mit der ersten Rohwägung differiert, so daß für den inneren Betrieb im allgemeinen ein Abwägen mit einer empfindlichen Handwage genügt. Man füllt nun mit Hilfe eines Pinsels den Kalk mittels der Papierhülse in die Retorte ein, spült nun Schiffchen und Papierhülse mit ungefähr 50 ccm Wasser ab, schaltet die Retorte wieder in den Apparat ein, füllt mittels Pipette ca. 50 ccm reine Phosphorsäure von 1.2 spez. Gewicht mit der Vorsicht ein, daß der Hals mit Säure nicht in Berührung kommt, schwenkt das Kölbchen einigemal um und verbindet dasselbe nun noch mit dem Dampfentwickler, dessen Zuleitungsrohr mittels Quetschhahn abschließbar bzw. regulierbar ist.

Nachdem man noch einen Meßkolben (Normalkolben) von 500 ccm vorgelegt hat, heizt man vorsichtig — zunächst ohne Zuführung von direktem Dampf — an, weil der Kolbeninhalt zu Anfang Neigung zum Übersteigen hat.

Sobald die Destillation im Gange ist, kann man schneller erhitzen und erst wieder die Flamme reduzieren, sobald der Rückstand anfängt dickflüssig zu werden. Man setzt das vorsichtige Erhitzen fort, bis ein beginnendes Aufschäumen des Inhalts anzeigt, daß fast alles Wasser verdampft ist. Nun leitet man direkten Dampf zu, wobei aber der Glaskolben zur Vermeidung von Kondensationen noch weiter erhitzt wird. Es werden 500 ccm überdestilliert und dann die Operation unterbrochen. Zur Sicherheit destilliert man noch weitere 100 ccm ab, welche aber gesondert und auf einmal titriert werden. Das Destillat wird geprüft, ob Salzsäure vorhanden ist. Meistens wird eine geringe Trübung mit Silbernitrat entstehen, welche aber — da ohne Einfluß — zu übersehen ist. War man während der ganzen Operation zugegen, so ist es natürlich überflüssig, auf Phosphorsäure zu prüfen; war man dagegen nicht ständig anwesend, so besteht keine Sicherheit, ob nicht etwa ein Überspritzen des Kolbeninhalts stattgefunden hat, wovon man sich durch eine Prüfung auf Phosphorsäure überzeugt.

Sind beide Säuren nicht vorhanden, so titriert man diese 500 ccm Destillat unter Anwendung von Phenolphthaläin mit $\frac{n}{1} NaOH$.

Bei Anwendung von diesen Mengenverhältnissen findet man den Prozentgehalt des vorliegenden Holzkalkes nach folgender Formel, in welcher

n = die für 500 ccm des Destillates verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1} NaOH$,

p = die zur Destillation verwandte Menge Holzkalk bedeutet.

Prozent Calciumacetat im Holzkalk = $\frac{n \cdot 0,079 \cdot 100}{p}$, da 1 ccm $\frac{n}{1} NaOH = 0,079$ g Calciumacetat entspricht.

Diese Analyse ist wissenschaftlich nicht einwandfrei, denn man titriert mit der Essigsäure auch die vorhandenen Homologen, da es bislang keine Methode gibt, welche diese Fremdsäuren sicher bestimmen ließe, mit einem Zeitaufwand, der dem Chemiker einer derartigen Fabrik zu Gebote steht.

Die Bewertung von essigsauerm Natron und ebenso von Laugen desselben und die zur Betriebskontrolle auszuführende Essigsäurebestimmung in der Kalkacetatlauge geschieht ganz analog, nur hat man bei Laugen infolge Gegenwart von Wasser nicht nötig, mit direktem Dampf abzu-destillieren. Es genügt eine einmalige Destillation unter Zusatz der entsprechenden Menge Phosphorsäure.

Für die Gehaltsermittlung der Laugen beider Salze genügen im Betrieb auch folgende Gehaltstabellen, welche allerdings auf reine Salze bezogen sind.

Spez. Gewicht und Prozentgehalt von Kalkacetatlösungen,
bezogen auf wasserfreies Salz:

Prozent	Spez. Gewicht	Prozent	Spez. Gewicht
1	1,0066	16	1,0708
2	1,0132	17	1,0750
3	1,0198	18	1,0792
4	1,0264	19	1,0834
5	1,0330	20	1,0874
6	1,0362	21	1,0925
7	1,0394	22	1,0996
8	1,0426	23	1,1027
9	1,0458	24	1,1078
10	1,0492	25	1,1130
11	1,0527	26	1,1189
12	1,0562	27	1,1248
13	1,0597	28	1,1307
14	1,0632	29	1,1366
15	1,0666	30	1,1426

Spez. Gewicht von Natriumacetatlösungen,
bezogen auf wasserfreies Salz:

Prozent CH_3COONa	Spez. Gewicht	Prozent CH_3COONa	Spez. Gewicht
1	1,0058	16	1,0856
2	1,0116	17	1,0910
3	1,0174	18	1,0966
4	1,0232	19	1,1018
5	1,0292	20	1,1074
6	1,0341	21	1,1134
7	1,0390	22	1,1194
8	1,0439	23	1,1254
9	1,0488	24	1,1314
10	1,0538	25	1,1374
11	1,0591	26	1,1440
12	1,0644	27	1,1506
13	1,0697	28	1,1572
14	1,0750	29	1,1638
15	1,0802	30	1,1706

b) Die technische Analyse des rohen Holzessigs.

Die Betriebskontrolle, Inventurabschlüsse usw. machen es notwendig, den nur die Rolle eines Halbfabrikates spielenden rohen Holzessig auf seinen Essigsäure- und Holzgeistgehalt zu untersuchen.

Auch kommt eine allerdings geringe Menge dieses Produktes für pharmazeutische Zwecke in den Handel, und zwar kennt die Ph. G. zwei verschiedene Holzessigarten:

1. den rohen Holzessig, von welchem ein Gehalt von 6 % Essigsäure gefordert wird;
2. den rektifizierten Holzessig, sog. Hellessig, welcher eine gleiche Stärke haben soll.

Produkt 1 wird aus dem rohen Holzessig erhalten, indem man denselben von Holzgeist befreit und den Destillationsrückstand alsdann durch Verdünnen mit Wasser auf einen Säuregehalt von 6 % stellt.

Produkt 2 resultiert aus dem nach dem Holzgeistabtrieb zurückbleibenden Holzessig, der nun einfach überdestilliert wird und dann eine hellgelbe Flüssigkeit darstellt, welche wiederum auf 6 % Essigsäure einzustellen ist.

Direkte Titration von Holzessig. — Diese Bestimmung läßt sich mit dem teerfreien Holzessig (Produkt 2) sehr leicht ausführen, indem man unter Verwendung von Phenolphthaläin mit $\frac{n}{1}$ NaOH titriert, und für

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = 0,06 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}$$

in Rechnung stellt. Der Umschlag ist bei diesem Holzessig sehr scharf. Weniger scharf fällt der Umschlag bei der Titration des rohen mit Teer beladenen Holzessigs aus, so daß ohne Anwendung einer starken Verdünnung überhaupt kein oder nur ein sehr unsicherer Umschlag zu sehen ist. Rohe Holzessige sind daher mindestens im Verhältnis 1 : 10 zu verdünnen und davon 10 ccm zur Analyse zu verwenden, welche am besten mit $\frac{n}{10}$ NaOH zu titrieren sind, wobei dann natürlich für

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ NaOH} = 0,006 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}$$

zu rechnen sind.

Selbst bei dieser Verdünnung ist es bei hohem Gehalt des vorliegenden Holzessigs an Teerprodukten, welche mit dem Ätznatron intensive Verfärbungen geben, manchmal nicht möglich, ohne Tüpfelanalyse zum Ziele zu gelangen. Man titriert dann gleichfalls mit $\frac{n}{10}$ NaOH und erkennt die Endreaktion durch herausgenommene und mit Phenolphthaläin bzw. auch Lakmuspapier in Reaktion gebrachte kleine Tropfen.

Bei dieser Ausführung der direkten Titration von rohem Holzessig mit Alkali titriert man natürlich auch andere Produkte (Teersäuren, Phenole usw.) mit, so daß man bei Einsetzung von 0,06 g CH_3COOH pro 1 ccm $\frac{n}{1}$ NaOH entschieden falsche, d. h. viel zu hohe Resultate findet.

Titration nach der Destillation. — Wie schon oben erwähnt wurde, ist es bei Inventurabschlüssen usw. wünschenswert, die lagernden Rohholzeessigmengen auf ihre spätere Ausgiebigkeit an Holzkalk und Holzgeist zu prüfen. Wollte man den Holzeessig durch direkte Titration auf Essigsäure bestimmen, um aus dieser Zahl den event. Ertrag an holzeessigsaurem Kalk zu berechnen, so würde man zu hohe Zahlen finden, weil man alle sich mit Alkali verbindenden sonstigen Teerprodukte mit titriert. Diese verbleiben aber zum größten Teil bei der Aufarbeitung des Holzeessigs im Dreiblasensystem im Rückstandsteer. Zur richtigen Gehaltsbestimmung der Essigsäure oder vielmehr der Summe der bei der Destillation übergehenden, flüchtigen und sich mit Kalk sättigenden Säuren ist es notwendig, den rohen Holzeessig vor der Titration zu destillieren und nur das Destillat zu titrieren. Man füllt zu diesem Zwecke 100 ccm rohen Holzeessig in eine Retorte oder einen Fraktionierkolben, welcher mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, wobei man den Kolben in ein mit Thermometer ausgestattetes Ölbad setzt. Man destilliert nun den Holzeessig in ein vorgelegtes Normalkölbchen von 150 ccm ab, wobei man das Ölbad allmählich auf 140° C. erhitzt, nämlich der Endtemperatur bei der Destillation (im Rückstandsteer gemessen) im großen. Man erhitzt bei dieser Temperatur, bis nichts mehr übergeht, und alsdann befinden sich im Kolben als Rückstand ca. 10 ccm Teer, welcher aber noch Essigsäure enthält, die im großen durch das öftere Nachfüllen mit Essig gleichfalls gewonnen wird. Um auch diese letzten Essigsäurereste ins Destillat zu bekommen, füllt man ca. 50 ccm Wasser nach, und verfährt, diese abdestillierend, wie vorher oder man führt besser unter gleichzeitiger Anwendung des Ölbad'es so lange direkten Dampf ein, bis das Destillat keine beachtenswerten Mengen Essigsäure mehr mit sich führt.

Der bei 150° C. mit Dampf ausgeblasene Destillationsrückstand entspricht dann der im Holzeessig gelöst gewesenen Teermenge.

Das Destillat wird auf 150 ccm aufgefüllt und 25 ccm mit $\frac{n}{1}$ NaOH titriert.

Unter Innehaltung obengenannter Mengenverhältnisse erfährt man die aus 1 l Holzeessig zu erhaltende Menge an Graukalk von 80 % mit Hilfe folgender Formel, in welcher bedeutet:

$$n = \text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{1} \text{ NaOH.}$$

Gramme Graukalk von 80 % in 1 l Holzeessig = $n \cdot 5,9$.

Zur Bewertung des Rohholzeessigs bedarf es noch der Ermittlung des Holzgeistgehaltes. Die Bestimmung läßt sich mit so kleinen Mengen Holzeessig nicht durchführen und muß mindestens 1 l desselben in Arbeit genommen werden.

In einem Glasrundkolben von ca. 1,5 l Inhalt mißt man genau 1 l Rohholzeessig ab und destilliert mit Hilfe eines Ölbad'es ca. 50 % ab.

Das Destillat wird mit dünnem Kalkbrei oder besser Natronlauge neutralisiert und behufs Isolierung des Holzgeistes wiederum ca. 50 % abdestilliert. Das Destillat ist aber immer noch zu schwach, um es mit einiger Sicherheit auf dem Wege der Alkoholometrie bewerten zu können, und enthält außerdem noch Methylacetat, welches infolge seines höheren spez. Gewichtes das Resultat in verminderndem Sinne beeinflusst. Man wiederholt deshalb die Operation wie vorher unter Zusatz von Natronlauge, ermittelt das Volumen des Destillates bei 15 ° C., bestimmt nun, mit einer Mohrschen bezw. Westphalschen Wage das spez. Gewicht und berechnet aus dieser Zahl mit Hilfe einer Tabelle den Alkoholgehalt.

Nehmen wir an, daß am Ende der drei Destillationen 400 ccm Destillat vom spez. Gewicht = 0,9884 bei 15 ° C. erhalten worden sind. Aus dieser Zahl ersehen wir an der Hand der Tabelle von Windisch, daß das Destillat **7 Gewichtsprocente** Alkohol enthält. Da aber das Destillat nur dem Volumen nach bekannt ist, so berechnen wir nun das absol. Gewicht aus dem Volumen mal spez. Gewicht und finden alsdann, daß 400 ccm unseres Destillates von 0,9884 spez. Gewicht = $400 \cdot 0,9884 = 395,36$ g wiegen. Es sind also bei einem Gehalt des Destillates von 7 % Alkohol

$$= \frac{395,36 \cdot 7}{100} = 27,67 \text{ g}$$

Holzgeist von 100 % = 34,55 g Holzgeist von 80 % erhalten worden, und zwar aus 1 l Holzessig.

Unterläßt man die zweite Destillation, so findet man den Holzgeistgehalt des Holzessigs um 10—15 % zu niedrig. Bei dieser Bestimmung werden naturgemäß sämtliche Begleitprodukte des Methylalkohols (Aceton, Acetaldehyd, Allylalkohol usw.) mit als Holzgeist ermittelt.

Kommt es nun darauf an, den Methylalkohol allein zu ermitteln, so verfährt man nach der Methode von Zeisel und Stritar (Zeitschrift für analytische Chemie 29, 359; 42, 579; 43, 387, 394). 90 ccm des filtrierten Holzessigs werden in einem 100 ccm Meßkolben mit Soda neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert abermals und destilliert 90 ccm des klaren Filtrates aus einem 250 ccm Kolben, nachdem das Filtrat stark alkalisch gemacht worden ist, zur Hälfte ab, wobei man zur Vermeidung des Stoßens und Schäumens einige Siedesteine und 2—3 Tropfen flüssiges Paraffin zufügt. Als Destillationsaufsatz dient dabei nach Büttner und Wislicenus (Journal für praktische Chemie, N. F. 79, 1909, 177) ein mit Glasperlen gefülltes Allihnrohr. Das so erhaltene Destillat wird darauf mit 0,5 g Tierkohle behandelt und in einen 100 ccm-Kolben filtriert, unter Anwendung eines Filters von 9 cm Durchmesser. Destillatkölbchen und Filter werden wiederholt nachgewaschen, bis der Normalkolben zur Aufnahme des Filtrates fast völlig gefüllt ist. Man füllt auf 100 ccm auf und schüttelt gut durch.

25 ccm dieser so vorbereiteten Flüssigkeit werden in den Jodidapparat von Stritar (*Zeitschrift für analytische Chemie* 42, 579) mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 unter Durchleiten eines mäßigen Stromes Kohlensäure destilliert, und die entstehenden Jodmethyldämpfe in eine alkoholische Silbernitratlösung geleitet, welche sich nach 1—1½ Stunden über den Niederschlag klärt, zum Zeichen, daß die Destillation beendet ist. Die Jodmethyldämpfe passieren vorher einen Waschapparat, der mit ca. 10 ccm Wasser gefüllt ist, in welchem ¼—½ g roter Phosphor suspendiert ist, damit etwa mitgerissene Jodwasserstoffdämpfe unschädlich gemacht werden.

Der Inhalt der Vorlagen wird nach beendeter Destillation in ein größeres Becherglas gespült, mit der 8—10 fachen Menge Wasser versetzt, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und ca. ½ Stunde lang auf dem kochenden Wasserbad erhitzt.

Zum Abfiltrieren des Jodsilbers dient ein Allihnrohr mit Asbestfüllung, das durch direktes Erhitzen über freier Flamme unter Hindurchsaugen von Luft getrocknet worden ist.

Aus dem Jodsilbergewicht berechnet sich der Gehalt des Rohholzes an Methylalkohol.

Nach den Angaben von Büttner und Wislicenus (*Journal für praktische Chemie* 79, 185) sollen nach dieser Methode gut übereinstimmende Resultate erhältlich sein.

In der Praxis wird man aber selten von dieser keineswegs einfachen Methode Gebrauch machen, da es meistens nicht darauf ankommt, den Gehalt des Rohholzes an reinem Methylalkohol zu wissen, sondern den Gehalt an Holzgeist, oder der Summe von Methylalkohol, Aceton, Aldehyden usw.

Zur Ermittlung der Holzgeistzahl genügt aber die obenbeschriebene einfache Destillation des Holzes und Bewertung des Destillates durch eine Methylalkoholtabelle, und dies um so mehr, als nach den praktischen Erfahrungen des Verfassers die so ermittelten Daten mit den tatsächlichen Betriebsergebnissen gut übereinstimmen.

Auch die Bestimmung des Ketongehaltes des Holzes bietet nur untergeordnetes Interesse, während der Gehalt desselben an Aceton oder anderer, die Jodoformreaktion gebende Produkte größeres Interesse darbietet.

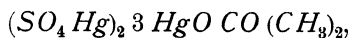
Die Acetonbestimmung geschieht nach einer der unter Rohholzgeistprüfung genau beschriebenen Methoden, speziell derjenigen von Messinger.

Zur allgemeinen Ketonbestimmung dient die von Denigés (*Compt. rend.* 127, 963) bekannt gegebene und unter Holzgeistprüfung auf S. 366 dieses Buches näher erläuterte Methode.

Büttner und Wislicenus (*Journal für praktische Chemie* 79, 188) führen diese Methode in folgender Weise aus:

25 ccm des nach oben für die Methylalkoholbestimmung verbreiteten Destillates werden mit 10 ccm 10 % igem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert,

und gleich darauf mit 25 ccm Mercurisulfatlösung, hergestellt durch Auflösen von 5 g rotem Quecksilberoxyd in einem warmen Gemisch von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser, vermischt. Das Gemisch wird dann 10 Minuten in einer Druckflasche im kochenden Wasserbad erhitzt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 90° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ketone werden auf Aceton berechnet, trotzdem auch andere Ketone mit Mercurisulfat Doppelverbindungen geben. Der getrocknete Niederschlag entspricht der Formel



nach welcher auch die Umrechnung auf Ketone (Aceton) erfolgt.

Außer Essigsäure und ihren Homologen, Holzgeist, Ketonen und Teer sind im Holzessig noch bedeutende Mengen reduzierende Substanzen (Ameisensäure, Aldehyde) vorhanden, die man nach Büttner und Wislicenus (Journal für praktische Chemie 79) durch die Reduktion einer Silberlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

10 ccm Holzessig (bei hohem Aldehydgehalt nur 5 ccm) werden mit 20 ccm Äoniammoniak und 100 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silbernitratlösung versetzt und 8 Stunden lang in einer Druckfläche im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man auf 500 ccm auf, und filtriert das reduzierte Silber ab. Das braunrot gefärbte Filtrat wird durch einstündiges Behandeln mit Tierkohle und Filtration entfärbt. In dem wasserhellen Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das nicht reduzierte Silber durch Titration mit Rhodanammonium unter Verwendung von Eisenammonalaun als Indikator ermittelt und der Silberverbrauch auf Acetaldehyd umgerechnet.

Über die Berechtigung der Verwendung von für Äthylalkohol bestimmten Tabellen zur Bewertung des aus Methylalkohol, Aceton, Allylalkohol und anderen alkoholartigen Produkten zusammengesetzten Holzgeistes siehe weiter unten.

c) Prüfung des Acetons.

Wie schon in der Fabrikationsbeschreibung des Acetons erwähnt ist, dient dasselbe in erster Linie zur Herstellung gewisser Sorten Militärpulver, zu welchem Zweck dasselbe eine ganz außerordentliche Reinheit aufweisen muß. Ein weiterer Konsument ist die Zelluloidindustrie und auch teilweise die organische chemische Industrie (z. B. Herstellung von Jonon, Jodoform, Chloroform usw.). Diese Industrien pflegen etwas geringere Ansprüche zu stellen; zwar wird ein recht reines Aceton gefordert, aber meistens davon abgesehen, daß dasselbe die Permanganatprobe der englischen Prüfungsvorschrift 30 Minuten halten soll. Für diese Sorten begnügt man sich mit 5 Minuten und hat dann die Gewähr, schon ein sehr gut rektifiziertes Aceton vor sich zu haben.

Die Prüfungen erfolgen entweder nach der Vorschrift, wie diese von den deutschen und österreich-ungarischen Pulverfabriken gegeben ist, oder

bei Lieferungen für England natürlich nach dem englischen Modus. Beide Prüfungsmethoden finden sich nachstehend verzeichnet.

Über die Ausführung dieser Prüfungen ist besonderes nicht zu sagen, doch sei bezüglich Vornahme der maßanalytischen, jodometrischen Acetonbestimmung nach Messinger, und ebenso von Siedepunktbestimmungen auf die entsprechenden, bei der Holzgeistprüfung auf S. 368 ausführlich besprochenen Operationen verwiesen.

Prüfung des Acetons nach deutschem Modus.

1. Das äußere Ansehen des Acetons muß wasserhell sein und klar.
2. Es muß sich mit destilliertem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lassen, die Mischung darf weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeigen.
3. Es muß völlig neutral sein.

10 ccm Aceton dürfen durch einige Tropfen Phenolphthaläinlösung nicht gerötet werden. Nach Zufluß von 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normallösung muß jedoch deutliche Rötung eintreten. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.

4. Das Aceton muß bei der Temperatur von 15° C., mit dem Thermoalkoholometer gemessen, wenigstens 98,5 % zeigen.
5. Das Aceton darf nicht mehr als 0,1 % Aldehyd enthalten. Die Prüfung der Aldehydgrenze erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g kristallisiertem Silbernitrat, 3 g Ätznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spez. Gewicht) unter Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm herzustellen ist.

10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destilliertem Wasser und mit 2 ccm dieser Silberlösung versetzt und bedeckt $\frac{1}{4}$ Stunde im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit prüft man in der vom reduzierten Silber abgegossenen Flüssigkeit mit Hilfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Beträgt der Aldehydgehalt weniger als 0,1 %, so ist noch Silber vorhanden und verrät sich durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.

6. Bei der Destillation müssen bis zu einer Temperatur von 58° C. wenigstens 95 % übergegangen sein.
7. Bei der jodometrischen Bestimmung des Gehalts an reinem Aceton darf derselbe nicht weniger als 98 % betragen.

Die jodometrische Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt. Es werden 2 g Aceton abgewogen, mit Wasser zu $\frac{1}{2}$ l verdünnt, von dieser Lösung 10 ccm in einen Glaskolben gebracht, mit 25 ccm Normalkalilauge und hierauf unter Umschütteln mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung versetzt und unter öfterem Schütteln 15—20 Minuten bei 15° C. stehen gelassen. Zur Zersetzung der überschüssigen Jodsalze wird ein Überschuß von

Normalschwefelsäure (26 ccm) verwandt, worauf die Farbe der Flüssigkeit in Braun übergeht. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfitlösung titriert, bis die Lösung farblos erscheint. Da aber die Endreaktion nicht ganz scharf ist, fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert einen event. Überschuß von Natriumhyposulfit mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung zurück.

Die Berechnung erfolgt unter der Berücksichtigung, daß ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt wird.

Prüfung des Acetons nach englischen Ansprüchen.

1. Aceton darf bei 60° F. nicht mehr als 0,800 spez. Gewicht haben. Beim Mischen mit Wasser darf es keine Trübung zeigen und keinen Rückstand beim Verdampfen bei 138° F. Bei der Destillation müssen $\frac{4}{5}$ Volumenteile bei einer Temperatur von nicht über 138° F. überdestillieren. Der Rückstand bei dieser Destillation darf außer Aceton keinen Bestandteil erhalten, der nicht ein von der Acetonarstellung herrührendes Nebenprodukt ist.
2. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ %igen Kaliumpermanganatlösung zu 100 ccm Aceton hinzugefügt, muß die charakteristische Farbe während 30 Minuten behalten.
3. Aceton darf, nach der folgenden Methode analysiert, nicht mehr als 0,005 % Säure, als Essigsäure berechnet, zeigen.

50 ccm des Musters, die mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt sind, werden unter Zusatz von 2 ccm Phenolphthaläinlösung (1 g zu 1000 ccm 50 %igen Alkohols) als Indikator mit $\frac{n}{100}$ Natriumhydroxydlösung (1 ccm = 0,0006 g Essigsäure) titriert.

d) Prüfung der Acetonöle nach den schweizerischen Vorschriften.

Die zu liefernden Acetonnachläufe sollen aus 40—50 % Methyläthylketon und 40—60 % Acetonölen bestehen.

Farbe: Die Acetonnachläufe sollen vollkommen klar und von zitronengelber Farbe sein.

Spez. Gewicht: Das spez. Gewicht soll, bei 15° C. gemessen, annähernd 0,850 betragen.

Siedetemperatur: Die Acetonnachläufe sollen bei 760 mm Druck zwischen 69 und 110° C. sieden. 500 ccm derselben werden in einem 1 l haltenden, kupfernen Erlenmeyerkolben destilliert. Bis zur Siedetemperatur von 80° C. wird als Rektifikator eine Anderliniröhre von ca. 50 cm Länge verwendet. Von 80° an wird zu diesem Zweck ein Aufsatz mit 2 Kugeln von ca. 25 cm Länge verwendet. Die Destillation ist so zu leiten, daß in der Minute ca. 5—6 ccm übergehen.

Auf diese Weise rektifiziert sollen:

von	69—	75° C.	ca.	40	á	45 %,
„	75—	80°	„	10	„	„

von 80—150° „ „ 35 á 40 „
 „ 150—180° „ höchstens 10 „ übergehen.

Löslichkeit im Wasser: Die zwischen 69 und 80° C. überdestillierenden Anteile dieser Acetonnachläufe sollen fast ganz im Wasser löslich sein.

In einem graduierten Meßzylinder mit Glasstopfen werden 10 ccm der Nachläufe mit 40 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Nach halbstündigem Stehen wird abgelesen, und es sollen bei 15° C. von den 10 ccm Nachläufen mindestens 6,5 ccm im Wasser gelöst sein.

Abscheidung mit Natronlauge: Beim Durchschütteln von 20 ccm Acetonnachläufen mit 30 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,35 sollen die Nachläufe nach halbstündigem Stehen nicht mehr als 1 ccm an die Natronlauge abgegeben haben.

Aufnahmefähigkeit für Brom: 100 ccm einer Lösung mit 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid im Liter werden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt. Zur dauernden Entfärbung der erhaltenen braunen Flüssigkeit sollen nicht weniger als 4 ccm Acetonnachläufe erforderlich sein.

Gehalt an Keton: Derselbe wird nach der titrimetrischen Methode von Messinger bestimmt: 20 ccm einer Mischung von 10 ccm Acetonnachläufen in einem Liter Wasser werden mit 30 ccm Doppelnatronlauge vermischt und hierauf 75 ccm $\frac{1}{5}$ Normaljodlösung tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln zugegeben.

Nach 2stündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit 30 ccm Schwefelsäure (100 g im Liter) versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ Normalnatriumthiosulfat zurücktitriert. Es sei J das Molekulargewicht des Jodes, A das für die diversen Ketone substituierte Molekulargewicht, s das spez. Gewicht dieser Ketone, N die zugesetzte Anzahl Kubikzentimeter Jod und n die Anzahl der zum Zurücktitrieren verwendeten Kubikzentimeter Thiosulfat, so berechnet sich der Ketongehalt nach der Formel:

$$\frac{A}{3J} \left(N - \frac{n}{2} \cdot 0,0254 \right) \frac{100}{s} = \text{Prozent Ketone.}$$

Vereinigt man sämtliche konstanten Zahlen in einem einzigen Faktor, so erhält man für die Acetonnachläufe die Zahl 1,55. Multipliziert man die in Reaktion getretene Anzahl Kubikzentimeter Jod $\left(N - \frac{n}{2} \right)$ mit dem entsprechenden Faktor, so erhält man annähernd den in Prozenten ausgedrückten Gehalt an Ketonen.

Die Acetonrückläufe sollen nach der Messingerschen Methode bestimmt und nach obiger Formel berechnet, einen Gehalt von mindestens 90 % Ketone ergeben.

Grenze des Nachweises: Eine 0,05 %ige wässrige Lösung der Acetonnachläufe soll mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (2 Teile salzsaures Phenylhydrazin, 3 Teile Natriumacetat in 12—15 Teilen Wasser) noch eine deutliche Reaktion (Trübung) geben.

e) Analyse der Essigsäure.

Aus der früher gegebenen Beschreibung der Essigsäurefabrikation wissen wir, daß im Betrieb hauptsächlich drei Sorten von Essigsäure resultieren, welche einer Prüfung zu unterziehen sind:

1. Rohessigsäure,
2. technische Essigsäure,
3. Eisessig und Essigessenz.

1. Rohsäure.

Je nachdem dieselbe dem Salzsäure-, dem Schwefelsäure-Verfahren bei atm. Druck oder dem Schwefelsäure-Vakuumverfahren entstammt, zeigt dieselbe verschiedene Zusammensetzung.

Rohsäure aus dem Salzsäure-Verfahren. — Die mit Salzsäure erhaltene Rohsäure kommt selten über eine Konzentration von 45 % und pflegt außer geringen Mengen empyreumatischen Substanzen neben der Essigsäure und den stets mit der Essigsäure bestimmten Homologen noch mehr oder weniger *HCl* zu enthalten, welche den Titer mit beeinflussen kann. Die Analyse wird in der Weise ausgeführt, daß man 20 g Essigsäure auf einer gewöhnlichen Tarierwage (Apothekerwage), welche eine Genauigkeit bis 0,05 g leicht erreichen läßt, in ein Normalkölbchen von 100 ccm abwägt, auf 100 ccm auffüllt und nun 5 ccm (= 1 g Essigsäure) mit $\frac{n}{1}$ *NaOH* titriert. Man kann natürlich auch auf der chemischen Wage in einem geschlossenen Wägegölchen 1 g Essigsäure abwägen, dann in einen Erlenmeyerkolben spülen und titrieren. Zeigt die Säure keinen oder nur einen nicht in Frage kommenden Gehalt an Salzsäure — Silbernitrat gibt nur Trübung, aber keine Fällung —, so sucht man die für 5 ccm (= 1 g Essigsäure) verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ *NaOH* in der weiter unten folgenden Tabelle, auf und findet dann in der zweiten Rubrik die der angewandten Säure entsprechenden Gewichtsprocente Essigsäure.

Hat die qualitative Prüfung aber einen ins Gewicht fallenden Salzsäuregehalt ergeben, so muß die *HCl* bestimmt werden. Dies geschieht maßanalytisch, indem man 5 ccm (= 1 g Essigsäure) der verdünnten Rohsäure, an Stelle des meist chlorhaltigen $\frac{n}{1}$ *NaOH*, mit leicht chlorfrei zu erhaltendem $\frac{n}{2}$ *NH₃* ohne Indikator sättigt (man nimmt doppelt so viel Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ *NH₃*, als vorher Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ *NaOH* zur Neutralisation erforderlich waren), und nun die entstandene Chlorammon-

lösung unter Zusatz von ein wenig Kaliumchromat in bekannter Weise mit $\frac{n}{10} AgNO_3$ titriert.

Wird je 1 g Essigsäure der Titration mit $\frac{n}{1} NaOH$ und $\frac{n}{10} AgNO_3$ unterworfen und bezeichnet:

$$a = \text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{10} AgNO_3,$$

$$n = \text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{1} NaOH,$$

so findet man die wirkliche Prozentigkeit nach folgender Formel:

$$\left(n - \frac{a}{10} \right) \cdot 0,0604 = \text{Gewichtsprocente Essigsäure.}$$

Bestimmung der Rohessigsäure aus dem H_2SO_4 -Verfahren. —

Die aus dem Schwefelsäure-Verfahren resultierende Rohsäure ist viel konzentrierter und erreicht bei dem ohne Vakuum durchgeführten Verfahren eine Konzentration von ca. 72—75 % exkl. SO_2 , während die Vakuumsäure auf 80 % kommt und nur Spuren von SO_2 enthält.

In der gewöhnlichen Rohsäure sind neben CH_3COOH noch SO_2 , H_2S und H_2SO_4 enthalten. Auf die Bestimmung der letzteren kann ohne weiteres verzichtet werden, da dieselben ihrer geringen Menge wegen das Resultat nicht beeinflussen können. Anders dagegen die schweflige Säure, welche ermittelt werden muß. Man stellt deshalb den Gesamt säuregehalt durch Titration mit $\frac{n}{1} NaOH$ und den SO_2 -Gehalt durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Jod fest.

Zur Ausführung der letzteren Bestimmung ist es erforderlich, die Essigsäure auf eine Verdünnung zu bringen, so daß in derselben nicht mehr wie 0,05 % SO_2 enthalten sind.

Zunächst wiegt man wiederum 20 g Säure in einem Normalkolben ab, füllt auf 100 ccm auf und titriert 5 ccm (= 1 g Rohsäure) mit $\frac{n}{1} NaOH$ mit Phenolphthaläin als Indikator.

Weitere 5 ccm (= 1 g Rohsäure) werden auf 100 ccm verdünnt und 50 ccm hiervon (= 0,5 g Rohsäure) in 10 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung einfließen gelassen (umgekehrt tritt nur unvollständige Umsetzung ein) und dann der Jodüberschuß mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurückgemessen.

Bezeichnet

n = die für 1 g = 5 ccm Verdünnung (20 : 100) Rohsäure verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1} NaOH$,

a = die für 0,5 g = 50 ccm Verdünnung (1 : 100) verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Jodlösung,

so findet man die wahren Gewichtsprocente an Essigsäure durch folgende Formel:

$$\left(n - \frac{2 \cdot a}{10}\right) \cdot 0,0604 = \text{Gewichtsprocente Essigsäure in der Rohessigsäure.}$$

2. Analyse der technischen Essigsäure, des Eisessigs und der Essigessenz.

Die Analyse der eigentlichen Handelssäuren, also der technischen Essigsäure und der chemisch reinen Essigsäure richtet sich nun ganz nach den Anforderungen der Konsumenten, und quantitativ wird in der Regel nur der Essigsäuregehalt oder der Verdampfungsrückstand ermittelt.

Alle übrigen Proben sind qualitativer Natur und erstrecken sich auf Metalle, Salze, Mineralsäuren und deren Salze, SO_2 und Empyreuma. Diese Prüfungen werden in folgender Weise ausgeführt.

Qualitative Prüfung.

Anorganische Stoffe: 50 ccm Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Arsen: Man mischt in einem Reagensglase 3 ccm Zinnchlorürlösung (hergestellt durch Einleiten von HCl -Gas in Zinnchlorür bis zur Sättigung) mit 1 ccm Essigsäure und beobachtet, ob während einer Stunde eine Braunfärbung oder gar ein Niederschlag von metallischem Arsen entsteht.

Lunge empfiehlt, an Stelle des meistens gefärbten Zinnchlorürs eine durch Glaswolle filtrierte Lösung von unterphosphorigsaurem Natron in Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht anzuwenden.

Schwefelsäure und Sulfate werden in der mit 20 Teilen destilliertem Wasser verdünnten Säure durch Zusatz von 3—4 Tropfen Baryumnitratlösung erkannt.

Salzsäure und Chloride, nachweisbar in der 1 : 20 verdünnten Säure mit Silbernitrat.

Metalle: Entsteht auf Zusatz von H_2S zur verdünnten Säure Bräunung oder Fällung, so ist Blei, Kupfer oder Zinn vorhanden. Blei läßt sich außerdem nachweisen durch Ausfällen mit verdünnter H_2SO_4 aus der im Verhältnis 1 : 5 mit Weingeist verdünnten Essigsäure.

Kupfergegenwart wird durch Konzentration der Säure in einer Porzellanschale im Wasserbad auf $\frac{1}{10}$ Volumen und Übersättigen mit Ammoniak erkannt (Blaufärbung). Kleinste Spuren Kupfer oder Blei lassen sich in dem ammoniakalisch gemachten Verdampfungsrückstand durch Schwefelwasserstoff nachweisen, eine Probe, welche speziell die als Speiseessig dienende Säure scharf aushalten muß.

Empyreuma: Die für Speisezwecke dienende Säure muß außer völliger Metallfreiheit auch frei von Empyreuma (SO_2 , Aceton, Acetonöle, Holzöle, Ameisensäure usw.) sein, da sonst der daraus hergestellte

Essig einen mäßigen Genuß bieten würde. Außer durch Neutralisation und Erwärmen (Riechprobe) erkennt man vorhandenes Emphyreuma sehr gut durch eine, mit der im Verhältnis 1 : 30 verdünnten Säure, angestellte Kostprobe. Außerdem hat man noch im Kaliumpermanganat ein Mittel, Emphyreuma auch auf chemischem Wege zu erkennen.

Im Handel legt man auf diese Probe großen Wert, und wird dieselbe meistens in folgender Weise ausgeführt: 5 ccm Essigsäure werden mit 15 ccm Wasser verdünnt und 3 ccm Kaliumpermanganatlösung ($\frac{1}{1000}$) zugegeben. Die rote Farbe der Permanganatlösung muß eine Viertelstunde unverändert bleiben.

Außer diesen Momenten dient zur Kontrolle der Reinheit von hochprozentigen Essigsäuren die Feststellung der physikalischen Konstanten, von denen Siedepunkt, Erstarrungspunkt und spez. Gewicht in Frage kommen.

Der Siedepunkt wird in ganz ähnlicher Weise bestimmt wie dies für Methylalkohol auf S. 368 beschrieben ist, und soll derselbe bei reinem Essigsäurehydrat zwischen 117 und 118° C. liegen.

Über spez. Gewicht und Erstarrungspunkt siehe weiter unten S. 347 und 355.

Eine Säure, welche diesen oben genannten Ansprüchen genügt, die verlangte Konzentration und den richtigen Siedepunkt besitzt, wird allen Konsumenten genügen.

Es' bliebe nun noch die Gehaltsermittlung der Essigsäuren des Handels übrig.

Quantitative Bestimmung. — Sowohl die technische wie auch die reine Handelssäure besteht lediglich aus Essigsäure neben mehr oder weniger Wasser, und bei technischen Säuren noch aus den homologen Begleitsäuren, welche stets mit als Essigsäure gerechnet werden. Andere Produkte sind nicht vorhanden oder nur bei technischen Säuren in so minimalen Mengen, daß eine Bestimmung nicht möglich ist. Die Essigsäure wird deshalb — abgesehen von sonstigen qualitativen Eigenschaften — stets auf Basis eines bestimmten Essigsäuregehaltes verkauft, zu dessen Ermittlung es verschiedene Wege gibt.

Bestimmung durch spez. Gewicht. — Das spez. Gewicht steht zum Essigsäuregehalt in einem ganz bestimmten Verhältnis, genau wie dies für die Alkoholwassermischungen bekannt ist. Während aber bei letzterem das spez. Gewicht mit zu- und abnehmendem Alkohol fällt und steigt, treten bei Essigsäurewassermischungen Unregelmäßigkeiten auf, indem nicht etwa die 100 %ige, sondern eine Säure von ca. 77 % das höchstspez. Gewicht zeigt. Beim Vermischen der konzentrierten Essigsäure mit Wasser tritt Kontraktion unter ständigem Ansteigen des spez. Gewichts ein, dessen Maximum von 1,0748 bei einer Säure mit 77 Gewichtsprozent erreicht ist. Diese Konzentration entspricht dem Hydrate $CH_3COOH + H_2O$.

Bei weiterem Verdünnen dieses Hydrates mit Wasser tritt wiederum ein Fallen des spez. Gewichts ein, so daß die spez. Gewichte z. B. einer Säure von 43 % und 80 % und ebenso einer Säure von 51 % und 97 % zusammenfallen (siehe nebenstehende Tabelle). Bei einer unbekanntem Säure, deren Essigsäuregehalt durch Bestimmung des spez. Gewichts ermittelt werden soll, muß man daher, falls dieselbe ein spez. Gewicht über 1,0553 hat, durch weiteres Verdünnen mit Wasser konstatieren, ob das spez. Gewicht zu- oder abnimmt. Erst nach diesem Befund wird es möglich, den Gehalt mit Hilfe der folgenden Tabelle von Oudemann (S. 349) festzustellen.

Diese eben ausgeführten Momente erschweren die Handhabung der Tabelle sehr, wenn man es mit unbekanntem Säuren zu tun hat. Außerdem zeigt ein Studium der Tabelle, daß die spez. Gewichte der einzelnen Säuren von ähnlicher Konzentration nur äußerst wenig voneinander differieren. So zeigen z. B. die Säuren von 72—84 % nur in der vierten Dezimale und da auch noch verschwindende Unterschiede. Man muß deshalb wissenschaftliche Messungen ausführen, um überhaupt Unterschiede festzustellen, deren richtige Verwertung dann noch fraglich ist. Da auch die hochprozentigen Säuren (über 95 %) nur geringe Unterschiede im spez. Gewicht zeigen und es wegen der Verkaufsbewertung darauf ankommt, den ganz genauen Prozentgehalt dieser Säuren zu wissen, so können — falls man mit dem spez. Gewicht arbeiten wollte — auch hier nur ganz exakte Messungen, unter Berücksichtigung der Temperatur der Säure, einigermaßen richtige Resultate ergeben. Aräometer usw. sind deshalb nicht anwendbar, und müßte die Bestimmung des spez. Gewichts schon mit der Mohrschen Wage erfolgen oder mittels Pyknometer. Diese Operationen erfordern aber mindestens dieselbe Zeit wie eine Titration der Säure, welche jederzeit richtige und einwandfreie Resultate ergibt.

Alkalimetrische Bestimmung. — Diese Art der Gehaltsermittlung von Essigsäure ist es auch, welche sich in der Praxis eingeführt hat. Zur alkalimetrischen Ermittlung von Essigsäure hat man nur nötig, einen bestimmten Gewichts- bzw. Volumenteil derselben mit $\frac{n}{1}$ NaOH und Phenolphthalëin als Indikator zu titrieren und unter Einsatz von 0,06 g CH_3COOH pro 1 ccm $\frac{n}{1}$ NaOH den Gehalt der vorliegenden Säure aus den verbrauchten Kubikzentimetern $\frac{n}{1}$ NaOH zu berechnen.

Für die technischen Säuren führt man die Prüfung genau in der Weise aus, wie dies für die Rohessigsäure bereits beschrieben ist

Man wiegt also 20 g auf einer sog. Apothekerwage ab, verdünnt auf 100 ccm und titriert alsdann 5 ccm dieser Mischung (= 1 g Säure).

Man sucht dann die den verbrauchten Kubikzentimetern $\frac{n}{1}$ NaOH ent-

Tabelle über spez. Gewicht und Gehalt der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Prozente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Prozente Essigsäure	Spez. Gewicht bei		
	12 °	15 °	20 °		12 °	15 °	20 °
0	0,9993	0,9992	0,9985	51	1,0647	1,0623	1,0583
1	1,0011	1,0007	0,9997	52	1,0655	1,0631	1,0590
2	1,0026	1,0022	1,0012	53	1,0663	1,0638	1,0597
3	1,0042	1,0037	1,0026	54	1,0671	1,0646	1,0604
4	1,0057	1,0052	1,0041	55	1,0678	1,0653	1,0611
5	1,0073	1,0067	1,0055	56	1,0685	1,0660	1,0618
6	1,0089	1,0083	1,0069	57	1,0692	1,0666	1,0624
7	1,0105	1,0098	1,0084	58	1,0698	1,0673	1,0630
8	1,0120	1,0113	1,0098	59	1,0705	1,0679	1,0636
9	1,0136	1,0127	1,0112	60	1,0711	1,0685	1,0642
10	1,0151	1,0142	1,0126	61	1,0717	1,0691	1,0648
11	1,0166	1,0157	1,0140	62	1,0723	1,0697	1,0653
12	1,0181	1,0171	1,0154	63	1,0729	1,0702	1,0658
13	1,0196	1,0185	1,0168	64	1,0734	1,0707	1,0663
14	1,0210	1,0200	1,0181	65	1,0739	1,0712	1,0667
15	1,0225	1,0214	1,0195	66	1,0744	1,0717	1,0671
16	1,0240	1,0228	1,0208	67	1,0749	1,0721	1,0675
17	1,0254	1,0242	1,0222	68	1,0753	1,0725	1,0679
18	1,0268	1,0256	1,0235	69	1,0757	1,0729	1,0683
19	1,0283	1,0270	1,0248	70	1,0761	1,0733	1,0686
20	1,0297	1,0284	1,0261	71	1,0765	1,0737	1,0689
21	1,0311	1,0298	1,0274	72	1,0768	1,0740	1,0691
22	1,0325	1,0311	1,0287	73	1,0771	1,0742	1,0693
23	1,0338	1,0324	1,0299	74	1,0773	1,0744	1,0695
24	1,0352	1,0337	1,0312	75	1,0775	1,0746	1,0697
25	1,0365	1,0350	1,0324	76	1,0777	1,0747	1,0699
26	1,0378	1,0363	1,0336	77	1,0778	1,0748	1,0700
27	1,0391	1,0375	1,0348	78	1,0778	1,0748	1,0700
28	1,0404	1,0388	1,0360	79	1,0778	1,0748	1,0700
29	1,0417	1,0400	1,0372	80	1,0778	1,0748	1,0699
30	1,0429	1,0412	1,0383	81	1,0777	1,0747	1,0698
31	1,0441	1,0424	1,0394	82	1,0776	1,0746	1,0696
32	1,0454	1,0436	1,0405	83	1,0775	1,0744	1,0694
33	1,0466	1,0447	1,0416	84	1,0773	1,0742	1,0691
34	1,0477	1,0459	1,0426	85	1,0770	1,0739	1,0688
35	1,0489	1,0470	1,0437	86	1,0767	1,0736	1,0684
36	1,0500	1,0481	1,0448	87	1,0763	1,0731	1,0679
37	1,0511	1,0492	1,0458	88	1,0758	1,0726	1,0674
38	1,0522	1,0502	1,0468	89	1,0752	1,0720	1,0668
39	1,0533	1,0513	1,0478	90	1,0745	1,0713	1,0660
40	1,0543	1,0523	1,0488	91	1,0737	1,0705	1,0652
41	1,0553	1,0533	1,0498	92	1,0728	1,0696	1,0643
42	1,0564	1,0543	1,0507	93	1,0718	1,0686	1,0632
43	1,0574	1,0552	1,0516	94	1,0706	1,0674	1,0620
44	1,0583	1,0562	1,0525	95	1,0792	1,0660	1,0606
45	1,0593	1,0571	1,0534	96		1,0644	1,0589
46	1,0602	1,0580	1,0543	97		1,0625	1,0570
47	1,0612	1,0589	1,0551	98		1,0604	1,0549
48	1,0621	1,0598	1,0559	99		1,0580	1,0525
49	1,0629	1,0607	1,0567	100		1,0553	1,0497
50	1,0638	1,0615	1,0575				

sprechende Zahl in der vom Verfasser ausgearbeiteten Tabelle (S. 352) und liest dann in der korrespondierenden, rechts danebenstehenden Rubrik den Prozentgehalt der Säure direkt ab.

Hat man z. B. für 5 ccm der verdünnten Säure (= 1 g unverdünnte Säure) 14,40 ccm $\frac{n}{1}$ NaOH verbraucht, so beträgt der Prozentgehalt der Säure laut der Tabelle 86,40 %.

Man kann für Betriebszwecke die Titration selbst dem Arbeiter überlassen, welche von demselben gewöhnlich in kurzer Zeit mit großem Fleiße und Vollkommenheit ausgeführt wird.

Wie schon oben erwähnt, kommt es bei den hochprozentigen Säuren auf ganz genaue Kenntnis des Säuregehaltes an, und muß man diese Säuren zur Titration auf der chemischen Wage abwiegen. Zu diesem Zwecke tariert man ein mit Glasstopfen versehenes Fläschchen von ca. 50 ccm. Inhalt, pipettiert dann ca. 1 ccm Essigsäure ohne Benetzung des Flaschenhalses ein, verschließt, wiegt und titriert mit $\frac{n}{1}$ NaOH.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = 0,06 \text{ g } \text{CH}_3 \text{COOH}.$$

Da Essigsäure stets nach Gewichtsprozenten gekauft wird, so ist deshalb die Titration der Essigsäure durch Abmessen nur statthaft, wenn man das spez. Gewicht der betreffenden Säure kennt, um das Resultat der Titration entsprechend korrigieren zu können. Bei Säuren von unbekanntem spez. Gewicht würde also neben der Titration noch eine Bestimmung des spez. Gewichts erforderlich sein, wodurch gegenüber der **Abwägung** der Essigsäure nichts an Zeit gespart wird.

Immerhin bilden diese im Essigsäurebetrieb tagtäglich und häufig auszuführenden Bestimmungen durch die Wägungen eine ziemliche Belastung des Chemikers.

Verfasser hat aus diesem Grunde die schon erwähnte Tabelle S. 352 so eingerichtet, daß man aus derselben auch bei Anwendung der viel leichteren Abmessung der Essigsäure zur Analyse aus den verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ NaOH, also ohne jede Wägung, direkt die Gewichtsprozentage ablesen kann.

Wendet man zur Analyse an Stelle von 1 g = 1 ccm Essigsäure an und berechnet ohne Zuhilfenahme des spez. Gewichts die vorhandenen Essigsäuremengen, so findet man nicht die Gewichtsprozentage, sondern die in 100 ccm enthaltenen Gramme Essigsäure, und zwar in der zweiten Rubrik der Tabelle als scheinbare Gewichtsprozentage. Jeder Gewichtsprozentangabe entspricht nun auch eine ganz bestimmte Volumengewichtsprozentangabe (d. h. Gramme Essigsäure in 100 ccm), denn es entsprechen z. B. laut Tabelle von Oudemann S. 349 100 g Essigsäure von 60 % einer Essigsäure, welche in 100 ccm = 64,11 g Essigsäure enthält, da 100 ccm einer Säure von 60 % = 1,0685 g wiegen, welche

$$100 : 60 = 106,85 : X$$

$$X = 64,11 \text{ g } CH_3COOH$$

enthalten.

In der Tabelle S. 352 sind in der ersten Rubrik die für 1 g bzw. für 1 ccm verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ *NaOH*, in der zweiten die dem Verbrauch von X ccm $\frac{n}{1}$ *NaOH* entsprechenden Gewichtsprocente und in der dritten endlich die dazugehörigen Volumengewichtsprocente eingetragen.

Ein Beispiel möge die Handhabung der Tabelle demonstrieren. Man habe z. B. für 1 ccm einer Essigsäure, bei 15° C. gemessen, 8,84 ccm $\frac{n}{1}$ *NaOH* verbraucht. Aus der Tabelle findet man in Rubrik 2 die diesem Verbrauch entsprechenden scheinbaren Gewichtsprocente in Höhe von 53%. Man sucht nun in Rubrik 3 die gleichlautenden Volumengewichtsprocente auf und findet dann wiederum in Rubrik 2 die diesen entsprechenden wahren Gewichtsprocente.

Zur Ausführung der Analysen nach dieser vom Verfasser bearbeiteten Tabelle muß man entweder mit Pipetten von 1 ccm arbeiten oder aber man verwendet 10 ccm Essigsäure zur Analyse, verdünnt auf 100 und titriert 10 ccm = 1 ccm unverdünnter Säure.

Das Arbeiten mit Pipetten von 1 ccm setzt wirkliche Präzisionsinstrumente voraus, und erfordert ein sehr präzises Abmessen und auch ein genaues Innehalten der Temperatur von 15° C., beides Momente, die nicht sehr für den praktischen Gebrauch sprechen.

Wendet man dagegen die Verdünnung an, so sind die Abmeßfehler und auch die Temperaturfehler kleiner, so daß auch ein Arbeiter mit genügender Sicherheit die Analysen für den Betrieb an der Hand der Tabelle schnell und sicher ausführen kann.

Tabelle zur Berechnung des Essigsäuregehaltes (Gewichtsprocente) aus dem Verbrauch von $\frac{n}{1}$ *NaOH* bei Anwendung von 1 g oder 1 ccm zur Analysenprobe.

Bemerkung: Gewichtsprocente = Gramme CH_3COOH in 100 g Essigsäure.

Volumengewichtsprocente = " " " " 100 ccm "

Bei Anwendung von 1 g Essigsäure findet man die Gewichtsprocente direkt aus den in Rubrik 2 unter „Wahre Gewichtsprocente“ stehenden Zahlen, entsprechend den verbrauchten Kubikzentimetern $\frac{n}{1}$ *NaOH*.

Bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure zur Analyse findet man in der den verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ *NaOH* entsprechenden Zahl der Rubrik 2 die „scheinbaren Gewichtsprocente“ (Volumengewichtsprocente). Man sucht dann in Rubrik 3 diese Zahl und findet dann in den mit dieser Zahl auf einer Linie stehenden Gewichtsprozenten der Rubrik 2 die wahren Gewichtsprocente.

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozente bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozente bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
16,66	99,96	105,53	14,00	84,00	90,23
61	99,66	—	13,90	83,40	—
56	99,36	—	83	83,00	89,17
51	99,06	104,74	80	82,80	—
46	98,76	—	70	82,20	—
41	98,46	—	65	82,00	88,11
36	98,16	—	60	81,60	—
31	97,86	103,92	50	81,00	87,05
26	97,56	—	40	80,40	—
21	97,26	—	32	80,00	85,98
16	96,96	103,06	30	79,80	—
10	96,66	—	20	79,20	—
16,00	96,00	102,18	16	79,00	84,90
15,90	95,40	—	10	78,60	—
83	95,00	101,27	13,00	78,00	83,83
80	94,80	—	12,90	77,40	—
70	94,20	—	83	77,00	82,75
65	94,00	100,34	80	76,80	—
60	93,60	—	70	76,20	—
50	93,00	99,37	65	76,00	81,67
40	92,40	—	60	75,60	—
32	92,00	98,40	50	75,00	80,59
30	91,80	—	40	74,40	—
20	91,20	—	32	74,00	79,50
16	91,00	97,41	30	73,80	—
10	90,60	—	20	73,20	—
15,00	90,00	96,41	16	73,00	78,44
14,90	89,40	—	10	72,60	—
83	89,00	95,40	12,00	72,00	77,32
80	88,80	—	11,90	71,40	—
70	88,20	—	83	71,00	76,23
65	88,00	94,38	80	70,80	—
60	87,60	—	70	70,20	—
50	87,00	93,35	65	70,00	75,13
40	86,40	—	60	69,60	—
32	86,00	92,32	50	69,00	74,03
30	85,80	—	40	68,40	—
20	85,20	—	32	68,00	72,93
16	85,00	91,28	30	67,80	—
10	84,60	—	20	67,20	—

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozente bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozente bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozente bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
11,16	67,00	71,83	8,30	49,80	—
10	66,60	—	20	49,20	—
11,00	66,00	70,73	16	49,00	51,97
10,90	65,40	—	10	48,60	—
83	65,00	69,62	8,00	48,00	50,87
80	64,80	—	7,90	47,40	—
70	64,20	—	83	47,00	49,76
65	64,00	68,52	80	46,80	—
60	63,60	—	70	46,20	—
50	63,00	67,42	65	46,00	48,66
40	62,40	—	60	45,60	—
32	62,00	66,32	50	45,00	47,56
30	61,80	—	40	44,40	—
20	61,20	—	32	44,00	46,47
16	61,00	65,21	30	43,80	—
10	60,60	—	20	43,20	—
10,00	60,00	64,11	16	43,00	45,37
9,90	59,40	—	10	42,60	—
83	59,00	63,00	7,00	42,00	44,28
80	58,80	—	6,90	41,40	—
70	58,20	—	83	41,00	43,26
65	58,00	61,90	80	40,80	—
60	57,60	—	70	40,20	—
50	57,00	60,80	65	40,00	42,09
40	56,40	—	60	39,60	—
32	56,00	59,70	50	39,00	41,00
30	55,80	—	40	38,40	—
20	55,20	—	32	38,00	39,90
16	55,00	58,59	30	37,80	—
10	54,60	—	20	37,20	—
9,00	54,00	57,49	16	37,00	38,82
8,90	53,40	—	10	36,60	—
83	53,00	56,38	6,00	36,00	37,73
80	52,80	—	5,90	35,40	—
70	52,20	—	83	35,00	36,64
65	52,00	55,28	80	34,80	—
60	51,60	—	70	34,20	—
50	51,00	54,18	65	34,00	35,56
40	50,40	—	60	33,60	—
32	50,00	53,07	50	33,00	34,37

ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozent bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozent bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure	ccm $\frac{n}{1}$ NaOH für 1 g oder 1 ccm Essigsäure	Wahre Gewichts- prozent bei Anwendung von 1 g Essigsäure	Volum- gewichts- prozent bei Anwendung von 1 ccm Essigsäure
5,40	32,40	—	2,65	16,00	16,36
32	32,00	33,39	60	15,60	—
30	31,80	—	50	15,00	15,32
20	31,20	32,31	40	14,40	—
16	31,00	—	32	14,00	14,28
10	30,60	31,23	30	13,80	—
5,00	30,00	—	20	13,20	—
4,90	29,40	—	16	13,00	13,24
82	29,00	30,16	10	12,60	—
80	28,80	—	2,00	12,00	12,20
70	28,20	—	1,90	11,40	—
65	28,00	28,92	82	11,00	11,17
60	27,60	—	80	10,80	—
50	27,00	27,91	70	10,20	—
40	26,40	—	66	10,00	10,14
32	26,00	26,94	60	9,60	—
30	25,80	—	50	9,00	9,11
20	25,20	—	40	8,40	—
16	25,00	25,87	32	8,00	8,09
10	24,60	—	30	7,80	—
4,00	24,00	24,81	20	7,20	—
3,90	23,40	—	16	7,00	7,07
83	23,00	23,74	10	6,60	—
80	22,80	—	1,00	6,00	6,05
70	22,20	—	0,90	5,40	—
65	22,00	22,68	83	5,00	5,03
60	21,60	—	80	4,80	—
50	21,00	21,62	70	4,20	—
40	20,40	—	64	4,00	4,02
32	20,00	20,57	60	3,60	—
30	19,80	—	50	3,00	3,01
20	19,20	—	40	2,40	—
16	19,00	19,51	32	2,00	2,004
10	18,60	—	30	1,80	—
3,00	18,00	18,46	20	1,20	—
2,90	17,40	—	16	1,00	1,007
83	17,00	17,41	10	0,60	—
80	16,80	—	0,5	0,30	—
70	16,20	—			

Die wenigen dem Versand vorausgehenden Kontrollanalysen sind natürlich immer durch Abwägen der Proben auf der chemischen Wage zu ermitteln, oder auch mittels der Tabelle unter exaktestem Arbeiten und genauer Innehaltung der Temperatur von 15° C. beim Auffüllen und Abmessen der Produkte.

Außer der Gehaltsermittlung der Essigsäure durch das spez. Gewicht oder durch Titration mit abgewogenen oder abgemessenen Mengen gibt es auch einige qualitative Methoden hochprozentige Essigsäuren zu unterscheiden, und gründen sich diese darauf, daß hochprozentige Essigsäure ätherische Öle zu lösen vermag.

Bestimmung durch ätherische Öle. — So wird Zitronenöl schon von Essigsäure von 94 Gewichtsprozent leicht im Verhältnis 1 : 10 gelöst, während Nelkenöl nur von höchst konzentrierter Säure in allen Verhältnissen gelöst wird.

Diesen für wirkliche quantitative Bestimmungen nicht in Betracht kommenden Proben gliedert sich noch eine Essigsäurebestimmungsmethode an, welche sich auf Ermittlung des Erstarrungspunktes gründet und auch in Essigsäurefabriken wohl hier und da ausgeführt werden mag.

Reine Essigsäure erstarrt schon bei +16—16,5° C., während verdünnte Essigsäure einen niederen Erstarrungspunkt hat, der für eine Essigsäure von 96 Gewichtsprozent bei +3—4° C. liegt. Dabei neigt die Essigsäure leicht zur Überkühlung, so daß oft ein plötzliches Erstarren erst durch Stoß usw. eintritt.

Rüdorf hat die relativen Verhältnisse von Essigsäuregehalt und Erstarrungspunkt ermittelt und zu folgender Tabelle vereinigt:

100 Teile CH_3COOH sind gemischt mit Wasser	100 Teile des Gemisches enthalten Wasser	Erstarrungs- temperatur Grade
0,0	0,0	+ 16,7
0,5	0,497	+ 15,65
1,0	0,980	+ 14,80
1,5	1,477	+ 14,0
2,0	1,961	+ 13,25
3,0	2,912	+ 11,95
4,0	3,846	+ 10,50
5,0	4,761	+ 9,4
6,0	5,660	+ 8,2
7,0	6,542	+ 7,1
8,0	7,407	+ 6,25
9,0	8,257	+ 5,3
10,0	9,090	+ 4,3
11,0	9,910	+ 3,6
12,0	10,774	+ 2,7
15,0	13,043	— 0,2
18,0	15,324	— 2,6
21,0	17,355	— 5,1
24,0	19,354	— 7,4

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man eine 2—3 cm hohe Schicht Essigsäure in ein besonders dünnwandiges Probiertgläschen und setzt ein Thermometer ein, dessen Kugel von der Säure total bedeckt sein muß, und welches nirgends an die Wand anstoßen darf. Das Ganze hängt man in ein Becherglas, welches mit der entsprechenden Kühlfüssigkeit (Eiswasser oder Wasser) gefüllt ist. Im Erstarrungsbeginn bleibt das Thermometer eine Zeitlang stehen und steigt meist noch ein wenig. Die höchste Anzeige wird abgelesen.

Diese Bestimmung hat mehr wissenschaftliches Interesse und kann wegen der Umständlichkeit der Ausführung als Analyse für Betriebs- und Warenkontrolle wohl kaum mit der alkalimetrischen Methode konkurrieren.

f) Analyse der Holzgeistprodukte.

Analyse des Rohholzgeistes.

Aus den früheren Kapiteln her ist uns bekannt, daß die Holzverkohlungsanstalten kleineren und mittleren Umfanges meistens auf die Aufarbeitung des Holzgeistes verzichten, denselben vielmehr nur auf ca. 80 % Tralles konzentrieren und dann in den Handel bringen. So sind die Verhältnisse in Deutschland, Amerika und auch in Österreich-Ungarn. Die analytische Tätigkeit, welche dieses Produkt erfordert, ist also eine ganz verschiedene, je nachdem man als Verkäufer oder Käufer und Raffineur von Rohholzgeist auftritt.

Die analytische Betätigung des Verkäufers ist eine sehr leichte, denn er hat — weil er das Produkt selbst fabriziert — nicht mit eventuellen Beimengungen zu rechnen, auch nicht zu fürchten, daß dem Rohholzgeist schon ein Teil Mittellauf entzogen ist, kurz, er hat nur dafür zu sorgen, daß seine der Faktur beigegebenen Konzentrationsangaben in seinem und seiner Abnehmer Interesse richtige sind, und daß auch sonst das Rohprodukt den geringen Qualitätsansprüchen (Mischbarkeit mit Wasser usw.) genügt.

1. Alkoholometrie des Holzgeistes.

Der Rohholzgeisthandel hat die in der Spiritusindustrie gebräuchliche Handelseinheit akzeptiert, nämlich, den Einkauf nach Literprozenten, und werden deshalb als Kontrollinstrumente — wiederum analog im Spiritushandel — die sogenannten Thermoalkoholometer verwandt.

Unter einem Literprozent versteht man 10 ccm absoluten Alkohol, doch pflegt man mit der größeren Einheit von 10000 Literprozent = 100 l absoluten Alkohol zu rechnen.

Der Holzgeist wird also teils auf dieser Basis, teils (bei amerikanischem und kanadischem Holzgeist) auf Basis von wine (à 3,785 L) oder imperial (à 4,546 L) Gallonen von 82 Vol.-% gehandelt, teils auch pro 100 kg von 100 %.

Die Kontrolle wird, wie schon oben ausgeführt wurde, mittels des bekannten Alkoholometers ausgeführt. Man unterscheidet hauptsächlich in Deutschland Alkoholometer nach Richter, welche die Gewichtsprocente, und Alkoholometer nach Tralles, welche die Volumprocente angeben.

Unter Gewichtsprozenten der Alkoholometer versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel Kilo Alkohol von 100 % in 100 kg des vorliegenden Produktes enthalten sind.

Volumprocente zeigen an, wieviel Liter Alkohol von 100 % in 100 l des vorliegenden Produktes enthalten sind.

Zur Umrechnung der Volumprocente in Gewichtsprocente multipliziert man das spez. Gewicht des absoluten Alkohols (0,794) mit den vorliegenden Volumprozenten und dividiert diese Zahl dann mit dem als bekannt vorausgesetzten spez. Gewicht. Da man also überhaupt einer Tabelle bedarf, so ist es wohl einfacher, die dem spez. Gewicht entsprechenden Gewichtsprocente aus der Gewichtsprocententabelle direkt zu entnehmen.

Die deutsche Steuerbehörde bedient sich gleichfalls eines Alkoholometers, welches die Gewichtsprocente bei 15° angibt.

Die Angaben nach Gay-Lussac, bezogen auf 12°, decken sich ungefähr mit auf 15° C. bezogenen Tralleszahlen.

Auch die Aräometer von Baumé, Beck und Cartier und sonstige Aräometer für bestimmte „Grade“ oder spez. Gewichte sind für Konzentrationsangaben von Alkoholwassermischungen leider noch vielfach im Gebrauch.

Zur Umrechnung entnimmt man den Tabellen (siehe Chemiker-Kalender) die den Gradangaben entsprechenden spez. Gewichte und sucht dann in den Alkoholtabellen die dem spez. Gewicht entsprechenden Volum- oder Gewichtsprocente auf.

Komplizierter ist die in England gebräuchliche Alkoholometrie. Dort bezieht man alle Spirituskonzentrationsangaben auf „proof spirit“, einem Spiritus, welcher 49,3 Gew.-% = 57,09 Vol.-% enthält. Ein schwächeres Produkt heißt „under proof“, ein stärkeres „over proof“.

60° „over proof“ bedeutet, daß 100 Volumina dieses Spiritus mit 60 Volumina Wasser verdünnt 160 Volumina proofsprit liefern.

Umgekehrt bedeutet 60° „under proof“ einen Weingeist, der in 100 Volumina 40 Volumina proofsprit enthält.

Unter allen Umständen ist es nötig — gleichgültig, mit welchem System man arbeitet —, eine genaue Tabelle über das spez. Gewicht und die entsprechende Prozentigkeit von Alkoholwassermischungen zur Hand zu haben.

Solche Tabellen gibt es in großer Anzahl, keine ist aber so vollständig und zuverlässig, wie die amtlichen Tabellen zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkoholwassermischungen aus dem spez. Gewicht von K. Windisch (Berlin, Verlag von Julius Springer).

Diese Tabelle setzt allerdings die Kenntnis des spez. Gewichts bei 15° voraus, welcher Umstand die Verwendbarkeit der Tabelle in der Praxis ziemlich erschwert.

Aber es ist noch eine zweite, sehr gute Tabellenzusammenstellung da, und in der „Anleitung zur steueramtlichen Ermittlung des Alkoholgehaltes im Branntwein“ (Berlin, Verlag von Julius Springer) findet sich alles, was der Betriebsleiter bedarf.

Da diese Tabellen viel zu umfangreich sind, so muß an dieser Stelle von einer Wiedergabe abgesehen werden.

Alle diese Tabellen sind auf Äthylalkohol basiert. In Wirklichkeit weichen aber die spez. Gewichte wässriger Methylalkohollösungen von bestimmtem Alkoholgehalt von gleichstarken des Äthylalkohols ab, zumal in den Konzentrationen zwischen 10 und 40 % Alkoholgehalt.

Brauchbare Tabellen für Methylalkohol sind von Dittmar und Fawsitt bearbeitet. (Siehe S. 391.)

Es ist bekannt, daß die diversen Alkoholometer für eine bestimmte Temperatur eingestellt sind, meistens auf 15° C. In der Praxis ist es natürlich schwer, diese Temperatur der Spindelung immer zugrunde zu legen, und man sieht sich deshalb gezwungen, die Messung auch bei anderen Temperaturen auszuführen, zu welchem Zwecke die Instrumente in ihrem unteren Teile als Thermometer ausgebaut sind.

Zur Kontrolle des Betriebes ermittelt man die Prozentigkeit mit Hilfe eines Gewichtsalkoholometers und schreibt diese Zahl in Verbindung mit der Temperatur in ein Buch ein. Das Buch kommt nun in das Laboratorium und hier berechnet man aus der sog. „scheinbaren“ Stärke an der Hand der obengenannten Tabellen, unter Berücksichtigung der Temperatur, die „wahre Stärke“, d. h. die Gewichtsprocente bei 15° C., und aus dieser Zahl und dem Nettogewicht findet man endlich die Literprocente, auf deren Basis der Verkauf erfolgt.

Die Ausführung der Spindelung ist eine sehr einfache. Mit Hilfe eines Schöpfgläschens, eines Hebers usw. wird ein hoher, mindestens 40 mm lichte Weite zeigender, mit Fuß versehener Glaszylinder, welcher absolut trocken sein muß oder im anderen Falle 2—3 mal mit dem Holzgeist zu spülen ist, mit dem zu prüfenden, gut durchgemischtem Holzgeist nur so weit gefüllt, daß nach dem Einsenken der Spindel ein Überlaufen des Holzgeistes nicht eintritt. Man senkt die Spindel ein, und nachdem man sich überzeugt hat, daß dieselbe sich nirgends anlegt, also völlig frei schwimmt, und ein Temperatenausgleich zwischen den meistens verschieden warmen (zumal im Winter) Spindelglas, der Flüssigkeit und Spindel eingetreten ist, liest man diejenige Gradanzeige ab, welche sich mit der Flüssigkeit auf einem Niveau befindet, wobei man sehr darauf achten muß, in Augenhöhe abzulesen, da sonst nicht unerhebliche Fehler unterlaufen können.

Wie schon erwähnt, muß man bei größeren Temperaturdifferenzen zwischen Flüssigkeit und der Spindelvorrichtung einige Minuten mit dem Ablesen warten, bis der Thermometer zur Ruhe gekommen ist.

An der Hand der so ermittelten scheinbaren Stärke wird mit Hilfe der Tabellen die wahre Stärke, sowie daraus und dem Nettogewicht die Literprocente festgestellt, und diese in Rechnung gestellt.

Man reserviert sich vor Abfüllung des Produktes in die Versandemballage ein Durchschnittsmuster und verwahrt dieses, bis die Reklamationsfrist der Lieferung abgelaufen ist.

Was nun den Wert dieser auf Äthylalkohol bezogenen alkoholometrischen Konzentrationsermittlung in bezug auf die eigentliche Qualität des Rohholzgeistes anbelangt, so scheint zwischen beiden eigentlich gar kein innerer Zusammenhang zu bestehen, denn durch diese Messung erfährt man nur, daß kein Wasser vorliegt, sondern ein Gemisch von Wasser mit Produkten, welche sich mit Wasser mischen, und daß von diesen Körpern in Summa so und so viel Gewichtsprozent vorhanden sind — vorausgesetzt, daß alle die vorhandenen Körper das gleiche spez. Gewicht wie Äthylalkohol haben und mit Wasser die gleichen Kontraktionserscheinungen zeigen wie dieser.

Sehen wir uns die hauptsächlichsten der Körper, welche in ihrer Gesamtheit den Rohholzgeist bilden, auf diese Momente an, so sind als würdigste Repräsentanten zu nennen Methylalkohol, Aceton, Methylacetat, Allylalkohol, von denen Methylalkohol und Aceton das gleiche spez. Gewicht wie Äthylalkohol und auch wohl in bezug auf spez. Gewicht ganz ähnliche Mischungen mit Wasser geben wie dieser. In beiden Punkten entschieden abweichend hiervon sind Methylacetat und Allylalkohol, sowie die Summe der sonstigen, nur in minimalen Mengen vorhandenen Begleitprodukte, welche teilweise ammoniakalischer Natur sind. Da aber auch Methylacetat und Allylalkohol nur in ca. 5—6 % (in Summa) betragenden Mengen vorhanden sind, so kann die dadurch bedingte Beeinflussung des spez. Gewichts nur eine mäßige sein, d. h. also, die alkoholometrische auf Äthylalkohol bezogene Messung zeigt die Summe der vorhandenen Gewichtsprocente Methylalkohol und Aceton in für praktische Verhältnisse genügend genauer Weise an, es hat also der Handel des Rohholzgeistes auf Basis von 10000 Literprozent anscheinend seine Berechtigung, wenigstens für den ehrlichen Verkäufer.

Für den Käufer liegt aber der Fall durchaus anders. Demselben interessiert als Raffineur nicht die Summe der Gewichtsprocente des Rohholzgeistes, sondern der Methylalkoholgehalt und der Acetongehalt.

Der Käufer muß eine Methode zur Hand haben, welche ihm gegebenenfalls eine genaue Prüfung des vorliegenden Produktes ermöglicht, aus deren Zahlenergebnis und seinen praktischen Erfahrungen er sofort sehen kann, ob eine anormale Zusammensetzung des Rohmaterials vorliegt.

Die Prüfung des Rohholzgeistes erstreckt sich auf:

Methylalkohol.

Aceton.

Methylacetat.

Allylalkohol.

Ammoniak, Amine, Pyridin usw.

2. Bestimmung des Methylalkohols im Rohholzgeist.

Treten wir zunächst der Frage näher, ob es eine wirklich zuverlässige Bestimmungsmethode von Methylalkohol gibt, so muß mit „nein“ geantwortet werden. denn bei der ganz ausschließlich ausgeübten Methode der Überführung von Methylalkohol in Methyljodid und Messung desselben darf es auf Genauigkeit nicht ankommen, wenn man mit dieser Methode arbeiten will.

Die Methode kann also nicht benutzt werden, um einen schon reinen Methylalkohol auf letzte Spuren Verunreinigungen zu prüfen.

Kommt es aber darauf an, in einem Rohprodukt den ungefähren Gehalt an Methylalkohol kennen zu lernen, dann ist die Methode recht brauchbar.

Krell (Berliner Berichte VI, 1310) hat diese Methode zuerst angewandt. Dieselbe wurde dann von Grodzky und Krämer (Berliner Berichte VI, 1492) modifiziert, und neuerdings hat das englische Gouvernementlaboratorium derselben wiederum eine andere Gestalt gegeben, welche eine recht gute Handhabung der Methode gestattet, und deren Ausführungsdetails in der weiter unten, S. 372, folgenden Beschreibung der Prüfung des englischen Denaturierungsholzgeistes enthalten ist. Es sei gleich hier daran erinnert, daß die Sicherheit der Methode eng mit der Beschaffenheit des jeweilig verwandten Apparates zusammenhängt. Derselbe soll möglichst ohne Gummi- und Korkverbindungen hergestellt sein und leichtes Umwechseln als Rückfluß- und Niederschlagkühler gestatten, möglichst ohne dabei das Kölbchen los zu nehmen. Wer öfters diese Prüfungen ausführt, wird sich vom Glasbläser einen Spezialdestillierapparat herstellen lassen. Der Fehlerquellen wegen nehme man Kölbchen und Kühlrohrdurchmesser sehr klein.

In der zitierten englischen Vorschrift wird zur Berechnung der Analyseergebnisse (siehe S. 374) folgende Formel gegeben:

$$\frac{\text{gefundene Kubikzentimeter Methyljodid} \cdot 0,647 \cdot 100}{\text{angewandte Kubikzentimeter Holzgeist}} = \left. \begin{array}{l} \text{Volumprocente an} \\ \text{Methylalkohol.} \end{array} \right\}$$

Dieselbe oder vielmehr der darin zur Berechnung dienende Faktor „0,647“ ist nicht richtig, da man danach viel zu wenig Methylalkohol finden würde.

Wie schon Grodzki und Krämer nachgewiesen haben, und wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, resultieren aus 5 ccm reinem Methylalkohol des Handels bei sorgfältigem Arbeiten 7,40—7,45 ccm Methyljodid bei 15° C. unter Wasser gemessen.

Daraus berechnet sich der oben eingesetzte Faktor, welcher die 1 ccm Methyljodid entsprechende Menge Methylalkohol ausdrückt, nicht zu „0,647“, sondern zu

$$7,42 : 5 = 1 : x$$

$$x = \frac{5 \cdot 1}{7,4} = 0,675.$$

Es scheint also nur ein Druckfehler in der englischen Prüfungsvorschrift vorzuliegen, worauf bei Berechnung der Analysen zu achten ist.

Eine andere, einfacher auszuführende und nicht von der unsicheren Volumermittlung des Methyljodides abhängige, sondern auf der sichern Wägung von Jodsilber beruhende Methode ist von Zeisel und Stritar (Zeitschrift für analytische Chemie 29, 359; 42, 579; 43, 387) publiziert und schon weiter oben unter Methylalkoholermittlung im Rohholzessig mitgeteilt worden.

Über den Einfluß von Methylacetat auf die Methylbestimmung als Jodid siehe gleichfalls die englische Vorschrift.

Die Methyljodidmethode genügt immer, um festzustellen, ob dem Rohholzgeist schon wertvolle Produkte entzogen sind.

Liegt Verdacht auf Äthylalkoholbeimischung vor — Äthylalkohol wird durch obige Probe nicht erkannt, sondern mit als Methyljodid bestimmt —, so kann man gröbere Beimengungen schon aus der Siedepunktsermittlung, welcher der vorher mit Pottasche entwässerte Holzgeist unterworfen wird, erkennen.

Deutlicher noch würde man dies am Siedepunkt und spez. Gewicht des überdestillierten Jodidgemisches erkennen.

Methyljodid siedet bei 42,3° C. (cor), Äthyljodid bei 72,5° C., und während Methyljodid ein spez. Gewicht von 2,2851 bei 15° C. zeigt, besitzt Äthyljodid nur ein solches von 1,943 bei 15° C.

Die Feststellung dieser physikalischen Konstanten des Destillates der Methylalkoholbestimmung genügt also wohl stets, um sich von der Abwesenheit von in Frage kommenden Mengen Äthylalkohol zu überzeugen. Außerdem sind noch in der Literatur zahlreiche mehr oder weniger umständliche Methoden zum qualitativen Nachweis von Äthylalkohol neben Methylalkohol angegeben. (Siehe Compt. rend. 82, 768; Chem. Ztg. Rep 1887, 25; Berliner Berichte 1876, 638.)

Ist im Rohholzgeist nach der Methode von Krell oder besser nach Zeisel und Stritar der wirkliche Methylgehalt ermittelt, so haben die Bestimmungen der anderen obengenannten Produkte nur noch sekundäres Interesse, nämlich um Schlüsse zu ziehen über das voraussichtliche Ausbringen an Denaturierungsholzgeist und Reinmethyl.

3. Bestimmung von Aceton.

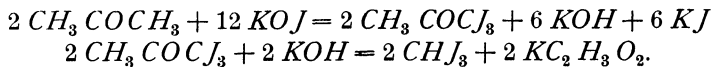
Eine zur oberflächlichen Bestimmung des Acetons im Holzgeist dienende Methode haben wir bereits bei der Herstellung des Reinmethyls

kennen gelernt. Dieselbe basiert auf der Unlöslichkeit von Aceton in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,3, mit welcher Holzgeist mischbar ist, und wird so ausgeführt, daß man 20 ccm Holzgeist in einem graduierten Schüttelzylinder mit 40 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,3 durchschüttelt und dann die Mischung eine halbe Stunde der Ruhe überläßt. Nach dieser Zeit hat sich auf der Lauge eine meistens von Aldehydharz usw. tiefbraun gefärbte Acetonschicht abgeschieden, deren Volumen abgelesen wird.

Will man dagegen den Acetongehalt präziser bestimmen, so benutzt man hierzu die leichte und quantitative Überführung desselben in Jodoform, welches man entweder direkt zur Wägung bringt (gewichtsanalytische Methode nach Krämer) oder indem man die von einem bekannten Jodüberschuß nicht in Jodoform verwandelte Jodmenge maßanalytisch bestimmt (Methode Messinger).

Die erste Methode wurde früher ganz allgemein zur Prüfung des Reinmethyls wie auch des Denaturierungsholzgeistes angewandt, und während noch jetzt das Reinmethyl nach dieser Methode bestimmt wird, sind die Behörden (Steuerbehörde, Staatspulverfabriken) dazu übergegangen, die viel schneller ausführbare und bei richtiger Handhabung sehr gleichmäßige Resultate gebende maßanalytische Methode von Messinger anzuwenden. Diese letztere Methode ist in der weiter unten folgenden amtlichen Prüfungsvorschrift für Denaturierungsholzgeist genau angegeben.

Methode nach Krämer. — Die Überführung des Acetons in Jodoform gründet sich auf folgende Gleichungen:



Bei der Methode nach Krämer führt man mit einem großen Jod- und Alkaliüberschuß das Aceton in Jodoform über, welches nach erfolgter Bildung mit Äther in Lösung gebracht wird. Von der ihrem Volumen nach ermittelten Ätherlösung wird ein aliquoter Teil auf einem gewogenen Uhrglas verdunstet, getrocknet und zur Wägung gebracht.

Zur Ausführung der Methode muß der Holzgeist bzw. das Aceton so weit verdünnt werden, daß eine ca. 1%ige Acetonlösung resultiert. (Höhere Konzentrationen geben unter Innehaltung der nachstehend genannten Reagenzienmengen falsche, d. h. zu niedere Resultate. Vergl. Arachquesse. Fr. 29, 695. Vignon Bl. [3] 5, 748. Hintz, Zeitschr. für analytische Chemie.)

Man muß also den ungefähren Acetongehalt des Rohholzgeistes kennen, und dazu ist die Schüttelmethode mit Natronlauge sehr geeignet. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man 1 ccm des entsprechend verdünnten Holzgeistes in einen nicht zu weiten, genau kalibrierten Schüttelzylinder, oder besser in einen Röseapparat von entsprechender Größe, welcher mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen verschlossen ist, und setzt alsdann

10 ccm doppelte Normalnatronlauge zu (80 g $NaOH$ in 1 l). Beide Flüssigkeiten werden durch Schwenken miteinander gemischt und alsdann unter Fortsetzung der Schüttelbewegung des Zylinders 5 ccm Doppelnormajodlösung (1 l = 254 g Jod) Tropfen für Tropfen zugeführt.

Das ausgeschiedene Jodoform wird nun durch Schütteln mit 10 ccm absolut alkoholfreiem, gegen Ätzkali- und Kaliumjodid beständigen Äther in Lösung gebracht, wobei man jedoch keinen Verlust an Ätherlösung haben darf. Der Dichtigkeit des eingeriebenen Glasstopfens ist deshalb große Sorgfalt zuzuwenden. Alkoholhaltiger Äther gibt gleichfalls Jodoform. Unreiner Äther, welcher die Ätzkali und Kaliumjodidprobe (Ph. G. III) nicht aushält, macht erfahrungsgemäß beim Verdunsten der ätherischen Lösung Jod frei, wodurch Verluste entstehen.

Nachdem alles Jodoform durch vorsichtiges Schütteln in Lösung gebracht ist, bestimmt man das Volumen der Ätherschicht durch Einstellen des Apparates in Wasser von $15^{\circ}C$. und bringt dann einen aliquoten Teil — 5 ccm — auf einem tarierten Uhrglas an staubfreiem Ort zur Verdunstung bei zerstreutem Tageslicht. Dann stellt man das Uhrglas in den Exsikator mit der Vorsicht, neben dem Uhrglas ein Glas mit frischer H_2SO_4 zu stellen. Nach 2 Stunden ist gewöhnlich Gewichtskonstanz erreicht, und es wird gewogen. 1 Mol. Jodoform = 394 entspricht 1 Mol. Aceton = 58.

Wird zu dieser Bestimmung 1 ccm des auf Aceton zu bestimmenden, entsprechend verdünnten Holzgeistes angewandt und bedeutet:

v = die zur Verdünnung angewandten Kubikzentimeter Holzgeist, } oder $v \cdot s$ = Gramme angewandten Holzgeistes,
 s = spez. Gewicht desselben, }
 V = das Gesamtvolumen der Verdünnung, ausgedrückt in Kubikzentimetern,
 n = das Volumen der Jodoformätherlösung bei $15^{\circ}C$. in Kubikzentimetern.
 m = den aliquoten Teil der zur Verdunstung gebrachten Ätherlösung in Kubikzentimetern,
 a = gefundene Jodoformmenge,

so findet man die im Holzgeist enthaltenen Gewichtsprocente Aceton nach folgender Formel:

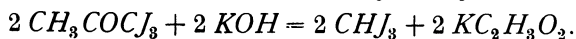
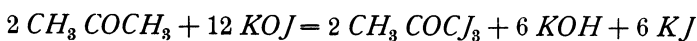
$$\frac{V \cdot \frac{a \cdot 0,1513 \cdot n}{m}}{v \cdot s} = \text{Gramme Aceton in 100 g Holzgeist.}$$

Bis zur Erlangung eines Resultates beansprucht diese Methode mindestens 2—3 Stunden, welcher Umstand hauptsächlich dazu beigetragen hat, der in ca. 20 Minuten ausführbaren, maßanalytischen Methode von Messinger den Vorzug zu geben. Die Resultate der Methode nach Krämer und Messinger stimmen nicht überein, indem man nach Krämer stets weniger findet, und treten diese Differenzen hauptsächlich bei Bestimmung sehr kleiner Acetonmengen, z. B. im ca. 0,03 % Aceton enthaltenen Rein-

methyl, in die Erscheinung. Bei diesen äußerst geringen Mengen machen sich schon kleinste Fehlerquellen der Analyse geltend, und es ist durchaus keine seltene Erscheinung, daß man dabei nach Krämer 0,02 und nach Messinger 0,04 % Aceton, also doppelt soviel, findet. Bei größeren Mengen Aceton bleiben die Differenzen in normalen Grenzen, so daß man die Resultate beider Methoden gleich nennen kann.

Acetonbestimmungsmethode von Messinger. — Die maßanalytische Methode von Messinger stützt sich gleichfalls auf die Überführbarkeit des Acetons in Jodoform durch einen Jodüberschuß in alkalischer Lösung.

Die Methode entspricht den schon vorher gegebenen Gleichungen:



Das überschüssige Jod geht nun nach folgender Gleichung:



als unterjodigsaurer Kalium und Jodkalium in Lösung.

Säuert man nach erfolgter Jodoformbildung das Reaktionsprodukt an, so wird alles nicht in Jodoform übergegangene und als ein Gemenge von unterjodigsaurem Kalium und Jodkalium vorhandene Jod in Freiheit gesetzt und kann in der üblichen Weise mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert werden.

Nach obigen Gleichungen gebraucht 1 Mol. Aceton (58,06) = 3 Mol. Jod (761) zur Jodoformbildung.

Daraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} \text{Aceton} &= \text{verbrauchte Jodmenge} \cdot \frac{58,06}{761,1} \quad \text{oder} \\ &= \text{verbrauchte Jodmenge} \cdot 0,07628. \end{aligned}$$

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. $\frac{n}{1}$ NaOH:
2. $\frac{n}{5}$ Jod:
3. $\frac{n}{1}$ H₂SO₄:
4. $\frac{n}{10}$ Thiosulfat:
5. frische Stärkelösung.

Die letzere fertigt man kurz vor dem Gebrauche durch Schütteln von zerkleinerter Oblate (in jeder Apotheke erhältlich) mit lauwarmem Wasser und Filtration an. Dieselbe ist in wenigen Minuten ausgeführt und es resultiert eine tadellos blank und scharf reagierende Stärkelösung. Da in Holzgeistraffineranstalten diese Bestimmungen sich tagtäglich wieder-

holen, so richtet man sich etwas darauf ein. $\frac{n}{1}$ Natronlauge, $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure, Jodlösung und Thiosulfat werden aus Büretten zugelassen, welche mittels einer der bekannten Füllvorrichtungen direkt mit den Vorratsflaschen verbunden sind.

Ehe man die Reagenzien zur Analyse verwendet, unterwirft man dieselben einer blinden Prüfung, um zu sehen, ob darin nicht selbst Verunreinigungen enthalten sind (z. B. Natriumnitrit), welche auf die Analyse störend wirken.

Zu diesem Zwecke gibt man 25 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ in eine mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm und läßt alsdann 25 ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen.

Darauf bleibt die Flasche bei Zimmertemperatur ca. 10 Minuten stehen und nach dieser Zeit setzt man 26 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 zu und titriert nun mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurück.

Waren die Lösungen vorher genau aufeinander eingestellt, so dürfen hierzu nicht mehr als 50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderlich sein. Abweichungen hiervon sind bei den Acetonbestimmungen zu berücksichtigen.

Zur Erreichung sicherer Resultate ist es unbedingt erforderlich, zur Überführung des Acetons in Jodoform mindestens einen 25%igen Jodüberschuß anzuwenden.

Bei unbekanntem Acetongehalt ist deshalb eine Vorbestimmung desselben erforderlich, welche man durch Schütteln mit Natronlauge ausführt. Tritt dabei keine Abscheidung ein, so hat man es gewöhnlich mit Lösungen unter 8% zu tun.

Am besten wendet man eine ca. 0,5%ige Acetonlösung an und verfährt wie folgt:

10 ccm der 0,5%igen Acetonlösung werden in die schon oben erwähnte mit Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm gegeben, 50 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ zugelassen, gut umgeschüttelt und alsdann langsam und tropfenweise 50 ccm $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen gelassen. Man stellt nun ca. 10 bis 15 Minuten beiseite, setzt alsdann unter Nachspülen des Stöpsels 52 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 zur Freimachung des überschüssigen Jodes zu und titriert alsdann mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurück, gegen Ende der Titration Stärkelösung zusetzend.

Die Hälfte der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Thiosulfat werden unter event. Berücksichtigung der Korrektur von den angewandten Kubik-

zentimetern $\frac{n}{5}$ Jodlösung abgezogen und in der Differenz die zur Jodoformbildung erforderlich gewesene Menge $\frac{n}{5}$ Jodlösung gefunden.

Bei Anwendung von 10 ccm verdünnten Holzgeistes erfährt man die in 100 g Holzgeist enthaltenen Gramme Aceton nach folgender Formel, in welcher bedeutet:

v = die der Verdünnung unterworfenene Holz-
geistmenge in Kubikzentimetern. } $v \cdot s$ = die der Verdünnung
 s = spez. Gewicht des Holzgeistes. } unterworfenen Gramme
Holzgeist.
 V = Gesamtvolumen der Verdünnung in Kubikzentimetern.

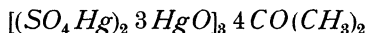
n = verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{n}{5}$ Jodlösung. (1 ccm $\frac{n}{5}$ Jod =
0,0019353 g Aceton.)

$\frac{V \cdot n \cdot 0,0019353}{v \cdot s}$ = Gramme Aceton in 100 g Holzgeist.

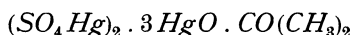
Andere Ausführungsformen der Messingerschen Methode siehe unter Prüfung des Denaturierungsholzgeistes.

Methode von Denigés. — In neuester Zeit ist noch eine dritte gewichts- oder maßanalytisch auszuführende Acetonbestimmungsmethode von G. Denigés (Journ. de Pharm. et de Ch. 1899, IX, 7) bekanntgegeben, welche ich nach den Ausführungen des Verfassers hier folgen lasse (siehe die auch vorher unter Holzessiganalyse angegebene, von Wislicenus und Büttner modifizierte Methode Denigés).

Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Acetons, mit einem großen Überschuß von Mercurisulfat einen kristallinischen Niederschlag von der Formel



zu geben, welcher nach dem Trocknen bei 110° C, die Zusammensetzung



annimmt. Das hohe Molekulargewicht der entstehenden Verbindung gestattet noch den Nachweis von sehr geringen Mengen Aceton. Das erforderliche Quecksilberreagens besteht aus einer Lösung von 5 g Quecksilberoxyd in einem heißen Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. Nach dieser Methode läßt sich Aceton in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sowohl qualitativ wie quantitativ bestimmen. Zum qualitativen Nachweis des Acetons (Pharm. Centr. 40, 1899, S. 217) in wässerigen Lösungen dürfen dieselben höchstens 10 g Aceton in 1 l enthalten, während der Gehalt in methylalkoholischer Lösung 20 g betragen darf. Von der nötigenfalls auf diesen Gehalt verdünnten wässerigen Lösung werden 2 ccm mit 2 ccm des Reagens vermischt und in lebhaft siedendes Wasser gestellt. Wenn nach weiteren 10 Minuten langem Sieden keine Trübung eintritt, ist Aceton abwesend. Bei dem geringsten Gehalt von

Aceton hingegen bildet sich ein Niederschlag oder eine Trübung, welche nach frühestens 45 Sekunden ganz plötzlich erscheint. Noch 0,02 g Aceton in 1 l lassen sich so erkennen. Von methylalkoholischen Lösungen verdünnt man, da reiner Methylalkohol allein eine Fällung gibt, 1 ccm mit 1 ccm Wasser und versetzt dann mit 2 ccm Reagens. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt hier bei 0,03 g in 1 l. Äthylalkoholische Lösungen müssen vor Anstellung der Reaktion auf einen Gehalt von höchstens 2 % Alkohol verdünnt werden.

Quantitative Bestimmung. 25 ccm des Reagens werden mit 25 ccm der Acetonlösung, welche nicht mehr als 50 mg Aceton und höchstens 10 % Methylalkohol oder 1 % Äthylalkohol enthalten darf, in einem 90 ccm fassenden Kolben im Wasserbade zum Sieden erhitzt und 10 Minuten darin erhalten. Alsdann läßt man erkalten, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht mit 75—100 ccm kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wiegt. Durch Multiplikation mit 0,06 erhält man die Menge des in den angewandten 25 ccm enthaltenen Acetons. Noch schneller führt die Bestimmung des in Lösung gebliebenen Quecksilbers zum Ziel, indem man die Lösung nach dem Absitzen des Niederschlages zu 100 ccm ergänzt, darauf filtriert und 20 ccm des Filtrats nach der von Denigés angegebenen Methode titriert. Man versetzt dieselbe mit 15 ccm Ammoniak, 50—60 ccm Wasser und 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normal-Cyankaliumlösung (deren Titer in ammoniakalischer Lösung mit Jodkalium als Indikator auf $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung eingestellt ist), gibt darauf einige Tropfen 20 %ige Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung. Bei einem Verbrauch von n Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung ergibt sich der Gehalt an Aceton in den verwandten 25 ccm Lösung zu: $(n - 0,4 \cdot 0,3)$.

Da zu der eben mitgeteilten Methode die in Arbeit genommenen 25 ccm höchstens 50 mg Aceton enthalten dürfen, ist eine vorläufige annähernde Ermittlung des Gehaltes erforderlich. Hierzu bedient sich der Verfasser eines von ihm „chronometrisch“ genannten Verfahrens, welches darauf beruht, daß die Zeit, innerhalb welcher der Niederschlag ganz momentan erscheint, dem Gehalt an Aceton umgekehrt proportional ist. Man mischt in einem 16—18 cm langen Reagenzrohr von 18 mm lichter Weite 2 ccm des Reagens mit 2 ccm der auf $\frac{1}{100}$ verdünnten Acetonlösung. gießt in ein zur Hälfte mit lebhaft siedendem Wasser gefüllten Erlemeyerschen Kolben, kocht weiter und notiert die vom Moment des Eingießens bis zum Erscheinen des Niederschlages verflossenen Sekunden. Beträgt diese Zeit weniger als 90 Sekunden, so muß die Flüssigkeit nochmals verdünnt werden, und zwar auf $\frac{1}{5}$, wenn die Zeit eine Minute, auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{5}$, wenn dieselbe 75 Sekunden betrug. Ist die Zeit hingegen weit höher als 3 Minuten, so wird man zweckmäßig versuchen, durch schwächere Verdünnung der ursprünglichen Lösung die richtige Konzentration zu finden.

4. Bestimmung von Allylkohol im Holzgeist.

Das dritte Produkt, welches den Holzgeistkäufer interessiert, ist der in demselben enthaltene Allylkohol $CH_2:CH.CH_2OH$. Der Gehalt ist nur ein relativ geringer (0,3—0,5 %) und tritt derselbe, da er als wasserhaltiges Produkt bei ca. 90—100° C. siedet, in den Nachläufen der Methylrektifikation auf, aus denen der Allylkohol in der früher beschriebenen Weise isoliert und im bestimmten Verhältnis dem Denaturierungsholzgeist zugesetzt wird.

Die Ermittlung des Allylkohols gründet sich auf die direkte Additionsfähigkeit, welche derselbe als ungesättigter Alkohol der Gruppe $C_2H_{2n}O$ Brom gegenüber aufweist. Bei Bindung von 2 Atomen Brom von 1 Mol. Allylkohol würden 2 Mol. addiertes Brom (160) = 1 Mol. Allylkohol (58) anzeigen. Diese stöchiometrischen Verhältnisse haben aber bei der Bromierung von Rohholzgeist oder Denaturierungsholzgeist keine einwandfreie Geltung, weil bei der Bromierung derselben die außer Allylkohol vorhandenen Fremdkörper sicher auch nicht ohne Einfluß auf das Brom sind.

Über Herstellung der Bromlösung und Ausführung der Bromierung siehe die weiter unten folgenden Vorschriften zur Prüfung des Denaturierungsholzgeistes der deutschen, österreichischen und englischen Regierung.

Bei Anwendung einer Bromlösung, welche 0,703 Brom enthält, und einen Verbrauch von ca. 30 ccm Holzgeist zur Entfärbung dieser Brommenge könnte man auf ungefähr 1—1,25 % Allylkohol schließen.

5. Bestimmung von Methylacetat.

Von sonstigen bei einer Analyse des Rohholzgeistes zu berücksichtigenden Körpern ist nur noch Methylacetat zu nennen, welches sich während der Verkohlung aus Methyl- und Essigsäuredämpfen bildet. Jedenfalls ist im Rohholzzessig ein großer Prozentsatz des Methyls als Methylacetat vorhanden, welches erst beim Durchstreichen durch die Kalkmilch des Dreiblasensystem und der meist unter Kalkzusatz ausgeführten ersten Rektifikation des Rohholzgeistwassers zum größten Teil in seine Komponenten zerlegt wird; doch entziehen sich gewisse Mengen der Verseifung und bilden deshalb einen integrierenden Bestandteil des Rohholzgeistes.

Die Bestimmung erfolgt durch Verseifen mit Natronlauge, wie dies in der englischen Prüfungsvorschrift für Denaturierungsholzgeist gegeben ist.

Analyse des Denaturierungsholzgeistes.

Wir kommen nun zur Prüfung des sog. Denaturierungsholzgeistes, dessen Gewinnungsweise wir schon früher kennen gelernt haben.

Trotz der mannigfachsten Vorschläge von Denaturierungsmitteln, welche sich alle Jahre um einige vermehren, hat sich bisher doch keines so gut bewährt, als gerade der sog. „Denaturierungsholzgeist“, welcher die

Begleitprodukte des Rohholzgeistes infolge des teilweise daraus ab- geschiedenen Methylalkohols in konzentrierter Form enthält; es ist also nicht der Methylalkohol, welcher denaturierend wirkt — derselbe ist im reinen Zustande genau so trinkbar wie Äthylalkohol — sondern seine Begleitprodukte, wie Aldehyd, Ketone und Allylalkohol, denn bisher ist es noch nicht gelungen, dieselben aus dem denaturierten Spiritus spurlos zu entfernen.

Im folgenden sollen nun die Ansprüche und Prüfungsmethoden auf- geführt werden, welche die wichtigsten Staaten an den Denaturierungs- holzgeist aufgestellt haben.

g) Untersuchung des deutschen Denaturierungsholzgeistes, gemäß den Vorschriften der Steuerbehörde.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung in einem Liter destillierten Wassers.

2. Siedepunkt. 100 ccm Holzgeist werden in einem Kupferkolben mit kurzem Halse von 180—200 ccm Raumgehalt gebracht und der Kolben auf eine Asbestplatte mit einem kreisförmigen Ausschnitte von 30 mm Durchmesser gestellt. Auf diesen Kolben wird ein mit einer Kugel versehenes, 12 mm weites und 170 mm langes Siederohr auf- gesetzt, das durch ein 1 cm über der Kugel seitlich angesetztes Rohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden wird, dessen Wasserhülle mindestens 400 mm lang ist. Durch die obere Öffnung des Siederohres wird ein amtlich beglaubigtes, die Temperaturen von 0—200° anzeigendes Thermometer so eingeführt, daß dessen Quecksilbergemäß die Mitte der Kugel einnimmt. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute etwa 5 ccm Destillat übergehen; das Destillat wird in einem in Kubik- zentimeter geteilten Glaszylinder aufgefangen. Es sollen bei 75° und bei dem normalen Barometerstande von 760 mm mindestens 90 ccm über- gegangen sein.

Beträgt der Barometerstand während der Destillation nicht 760 mm, so sollen für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, z. B. sollen bei 770 mm Barometerstand 90 ccm bei 75,3° übergegangen sein und bei 750 mm Barometerstand 90 ccm bei 74,7°.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisierende Mischung geben.

4. Gehalt an Aceton.

a) Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 Dichte sollen nach einer halben Stunde mindestens 5 ccm des Holzgeistes abgeschieden sein.

b) Titration. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird mit 10 ccm Doppelnatronlösung versetzt.

Darauf werden 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung unter Umschütteln hinzugefügt und die Mischung 3 Minuten nach Beginn des Zusetzens der Jodlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Jodüberschuß wird mit $\frac{1}{10}$ Normalnatriumthiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung, zurücktitriert. Es sollen mindestens 22 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung durch den Holzgeist gebunden werden. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll während des Versuches zwischen 15 und 20° liegen. Die angesäuerte Lösung soll entweder farblos bleiben oder doch nach Zusatz von höchstens 4 ccm Thiosulfatlösung farblos werden.

5. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, die nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer verdünnten Schwefelsäure von 1,29 Dichte versetzt. Zu diesem Gemische, das eine Lösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Bürette mit einer genügend (im Lichten etwa 2 mm) weiten Ausflußspitze tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist zugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Das Tropfen soll so geregelt werden, daß in 1 Minute annähernd 10 ccm Holzgeist ausfließen. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfung der Aufnahmefähigkeit für Brom ist stets bei vollem Tageslicht auszuführen, die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen.

Anweisung zur Herstellung der Bromsalzlösung.

Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, die vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

h) Untersuchung des Denaturierungsholzgeistes gemäß den Vorschriften der österreichisch-ungarischen Steuerbehörde.

1. Farbe. Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein.

Zur Ausführung der Farbenprobe ist das Probefläschchen mit Holzgeist vollzufüllen und so nebst der Farbentype auf ein weißes Papier zu legen, daß die Farbe einer 5 cm dicken Holzgeistschicht mit der Farbentype verglichen werden kann.

Als Probefläschchen dient ein parallelwandiges, farbloses Glasfläschchen, dessen parallele Wände eine innere Lichte von 5 cm besitzen.

Als Farbentype dient eine Glasplatte von bestimmter Gelbfärbung. Dieselbe kann durch die k. k. landwirtschaftlich-chemische Versuchstation in Wien gegen Ersatz der Kosten bezogen werden.

2. Destillation. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben von ungefähr 300 ccm Inhalt gebracht: auf dem Kolben ist ein mit einer

Kugel versehenes Siederrohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Durch die obere Öffnung des Siederrohres wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, so daß dessen Quecksilbergefaß unter den Ansatz des seitlichen Stutzens reicht. Die Skala des Thermometers muß sich bis über die Hälfte im Dampfraume befinden. Der Kolben wird so mäßig erhitzt, daß das übergehende Destillat nur tropfenweise aus dem Kühler abläuft. Das Destillat wird in einem graduierten Glaszylinder aufgefangen, und es sollen, wenn das Thermometer 80°C . zeigt, bei normalem Barometerstande (760 mm) mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so ist die Destillation für je 30 mm über bzw. unter dem normalen Barometerstande bei einer Temperatur von je 1°C . über bzw. unter 80°C . zu unterbrechen; es muß z. B. das Destillat bei einem Barometerstande von 750 mm schon mindestens 90 ccm betragen, wenn das Thermometer erst $79,7^{\circ}\text{C}$. zeigt.

3. Mischbarkeit mit Wasser. Eine aus 5 Volumteilen Holzgeist und 95 Volumteilen Alkohol hergestellte Lösung soll beim Vermischen mit der doppelten Menge destillierten Wassers eine klare oder nur schwach opalisierende Mischung geben.

4. Verhalten gegen Salzlösungen. Beim Durchschütteln von 25 ccm Holzgeist mit 50 ccm einer gesättigten Lösung von Chilisalpeter in Wasser sollen sich mindestens 3 ccm einer öligen Schicht auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit abscheiden. Zur Ausführung dieser Prüfung dient ein mit Glasstöpsel verschließbarer Glaskolben, dessen Hals in Viertelkubikzentimeter geteilt ist. Der Kolben faßt bis zu dem am unteren Ende des Halses befindlichen ersten Teilstrich 50 ccm, bis zum letzten Teilstrich 75 ccm. Das Durchschütteln hat in mäßiger Weise und in horizontaler Richtung eine halbe Minute lang zu erfolgen.

5. Verhalten gegen Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von der Dichte 1,30 sollen nach einer halben Stunde mindestens 7 ccm einer öligen Schicht abgeschieden werden.

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. Man bringt in ein farbloses Glasfläschchen mit eingeschlifftem Stöpsel und 200 ccm Inhalt 100 ccm einer Bronsalzlösung, welche im Liter 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid enthält.

Die Salze sind vor dem Abwägen 2 Stunden lang bei 100° zu trocknen. Zu der abgemessenen Bronsalzlösung werden 20 ccm einer aus 3 Volumteilen Wasser und 1 Volumteil konzentrierter Schwefelsäure hergestellten verdünnten Säure zugefügt. Hierauf kühlt man bis $17,5^{\circ}\text{C}$. ab, wobei das Fläschchen verschlossen gehalten wird. Nun läßt man aus einer Pipette 10 ccm Holzgeist einfließen und beobachtet unter wieder-

holtem Umschütteln die Farbe des Gemisches. Innerhalb 12 Minuten nach erfolgtem Zusatz des Holzgeistes muß vollständige Entfärbung eintreten.

i) Prüfungsvorschrift der englischen Regierung für Denaturierungsholzgeist.

Der Holzgeist muß genügend unrein sein, um denselben dem methylierten Spiritus im Verhältnis: ein Teil Holzgeist und neun Teile Feinsprit zumischen zu können. Dieser Zusatz wirkt nach der Ansicht des Leiters des Gouvernementslaboratoriums so ekelregend, daß diese Mischung weder für sich allein, noch verdünnt mit anderen Spirituosen für den menschlichen Genuß dienen kann.

Der zur Denaturierung zulässige Holzgeist muß folgenden Prüfungsansprüchen genügen:

- a) Zur Entfärbung einer 0,5 g Brom enthaltenden Bromlösung sollen nicht mehr als 30 ccm Holzgeist erforderlich sein (Allylgehalt).
- b) Der Holzgeist muß gegenüber Lackmus neutral oder nur gering alkalisch sein und sollen zur Neutralisation von 25 ccm nicht weniger als 5 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure bei Anwendung von Methylorange als Indikator notwendig sein (Gehalt an Aminen, Pyridinen und anderen organischen Basen, welche mit Methylorange als Indikator titriert werden können).

Der Holzgeist soll enthalten:

- a) nicht weniger als 72 Volumprozent Methylalkohol;
- b) nicht mehr als 10 g Aceton, Aldehyd und höhere Ketone, bestimmt durch Überführung in Jodoform nach der Methode von Messinger, in 100 ccm;
- c) nicht mehr als 3 g Ester in 100 ccm, bestimmt als Methylacetat durch Verseifung.

Die folgenden Ausführungsdetails, wie solche zur Feststellung der obengenannten Prüfungen im Gouvernementslaboratorium gehandhabt werden, sind für die Zwecke des Handels publiziert.

Bromentfärbung.

Die Normalbromlösung wird durch Auflösen von 12,406 g Bromkalium und 3,481 g bromsaures Kalium in einem Liter frischaufgekochten, destillierten Wasser hergestellt.

50 ccm dieser Normallösung (= 0,5 g Brom) werden in eine mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche von 200 ccm eingebracht. Dann setzt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 4) zu und schüttelt ein wenig um. Nach wenigen Minuten läßt man den Holzgeist aus einer Bürette langsam in die hellbraune Bromlösung einfließen, bis die letztere entfärbt ist. Hierfür sollen nicht mehr als 30 ccm Holzgeist verbraucht werden.

Alkalimetrische Prüfung mit Methylorange.

Der Holzgeist soll schwach sauer sein gegen Phenolphthaläin, mäßig alkalisch oder neutral, seltener sauer gegen Lackmus und stets alkalisch gegen Methylorange, wegen seines Gehaltes an organischen Basen, welche weder von Lackmus noch Phenolphthaläin angezeigt werden.

In zwei Bechergläser werden je 25 ccm Holzgeist eingebracht, und eine Partie unter Verwendung von einigen Tropfen Lackmuslösung und die andere mittels Methylorange als Indikator mit $\frac{n}{10}$ Normalsäure titriert. Zur Neutralisation mit Lackmus als Indikator sind ca. 0,1—0,2 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich (Ammoniakgehalt). Die mit Methylorange titrierte Probe zeigt eine größere Gesamtalkalität und sind zur Neutralisation 5—6 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich.

Die Gesamtalkalität, welche mit Lackmus geringer ausfällt, wird als „Methylorangealkalität“ bezeichnet und sollen zur Neutralisation derselben für 25 ccm Holzgeist nicht weniger als 5 ccm $\frac{n}{10}$ Normalsäure erforderlich sein.

Bestimmung des Methylalkohols.

22 g grobgepulvertes Jod und 5 ccm destilliertes Wasser werden in eine kleine Flasche eingefüllt und durch Einstellen in Eiswasser gekühlt. Dann werden 5 ccm Holzgeist (60° overproof) zugefügt, die Flasche verschlossen, der Inhalt gelinde geschüttelt und das Fläschchen 10—15 Minuten in das Eiswasserbad gestellt.

Nach vollständiger Abkühlung werden 2 g roter Phosphor zu der Holzgeistjodmischung gegeben und das Fläschchen unverzüglich an einen Rückflußkühler angeschlossen.

Die Reaktion beginnt bald und muß durch Einstellen des Kölbchens in ein kaltes Wasserbad gemäßigt werden, da Holzgeist verloren gehen kann, wenn die Reaktion zu heftig wird. Nach ungefähr 15—20 Minuten, wenn die Reaktion sichtlich nachgelassen hat, wird das Wasserbad allmählich auf 75° C. erhitzt, und unter öfterem Schütteln des Kölbchens wird dasselbe 15—20 Minuten dieser Temperatur ausgesetzt. Das Wasserbad wird dann entfernt und der Apparat ungefähr eine Stunde bis zur völligen Abkühlung stehen gelassen. Dann wird der Kühler als Niederschlagskühler umgestellt und nun das Methyljodid langsam — anfangs bei niedrigerer Temperatur, gegen Ende erst mit kochendem Wasserbad — abdestilliert. Das zu einer Spitze ausgezogene Ende des Kühlers taucht in Wasser, welches sich in einem graduierten Zylinder befindet. Das Methyljodid sammelt sich unter dem Wasser an, und wird das Volumen desselben bei 15° C. abgelesen.

Die Volumprocente des untersuchten Holzgeistes an Methylalkohol werden durch folgende Formel gefunden:

$$\frac{\text{gefundene Kubikzentimeter Methyljodid} \cdot 0,647 \cdot 100}{\text{angewandte Kubikzentimeter Holzgeist}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Volumprocente an} \\ \text{Methylalkohol} \end{array} \right.$$

oder, wenn 5 ccm Holzgeist verwandt sind:

$$\text{gefundene Kubikzentimeter Methyljodid} \cdot 12,94 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Volumprocente an} \\ \text{Methylalkohol.} \end{array} \right.$$

Ester, Acetale geben gleichfalls Methyljodid bei diesem Prozeß und ist deshalb eine entsprechende Menge Methylalkohol von dem nach oben berechneten Methylalkohol in Abzug zu bringen. Von der praktischen Seite betrachtet, kommt jedoch nur Methylacetat im Holzgeist in solchen Mengen vor, welche das nach oben erhaltene Resultat beeinflussen könnten. Die in 100 ccm nach der weiter unten angegebenen Methode ermittelten Gramme Methylacetat, multipliziert mit 0,5405, gibt die von der aus der gefundenen Methyljodidzahl berechneten Methylprozenten in Abzug zu bringende Menge Methylalkohol.

Prüfung auf Aceton.

25 ccm $\frac{n}{10}$ *NaOH* werden in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von 200 ccm Fassungsraum gebracht. Dann fügt man 0,5 ccm Holzgeist zu. Nach dem Durchschütteln stellt man 5—10 Minuten beiseite. Aus einer Bürette läßt man alsdann langsam, Tropfen für Tropfen, unter andauerndem Umschwenken $\frac{n}{5}$ Jodlösung zufließen, bis der obere Teil der Lösung nach minutenlangem Stehen völlig klar ist. Es werden dann noch einige Kubikzentimeter Jodlösung zugefügt, und muß zur Erreichung gleichmäßiger Resultate mindestens ein Überschuß von 25 % an Jod vorhanden sein. Nach dem Umschütteln stellt man die Mischung wiederum 10—15 Minuten beiseite und fügt alsdann 25 ccm $\frac{n}{1}$ *H₂SO₄* zu. Dadurch wird der vorhandene Jodüberschuß in Freiheit gesetzt und mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat und Stärkelösung zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Thiosulfat, multipliziert mit 0,5, werden von der angewandten $\frac{n}{5}$ Jodlösung abgezogen und dann aus der Differenz der Acetongehalt nach folgender Formel berechnet:

$$\text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{5} \text{ Jodlösung} \cdot 0,3876 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Gramme Aceton in} \\ \text{100 ccm Holzgeist.} \end{array} \right.$$

Diese Zahl schließt alle anderen Ketone oder sonst jodoformbildenden Körper mit ein. Wenn der Acetongehalt ein größerer ist, wird weniger von dem Holzgeist genommen, oder es werden 10 ccm des Holzgeistes mit 10 ccm acetonfreiem Methyl verdünnt und dann 0,5 ccm zur Acetonbestimmung angewandt.

Bestimmung des Estergehaltes.

5 ccm Holzgeist werden in einer Druckflasche von 150 ccm Inhalt mit 20 ccm frisch ausgekochtem, destilliertem Wasser verdünnt und dann 10 ccm $\frac{n}{1}$ $NaOH$ zugefügt, die Flasche sorgfältig verschlossen und mindestens 2 Stunden auf 100° C. erwärmt. Der Inhalt wird dann in ein Becherglas gespült und der Überschuß mit $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 unter Verwendung von Phenolphthalëin zurücktitiert. Aus der Differenz der angewandten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ $NaOH$ und der zum Zurücktitiern verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 berechnet sich der Methylacetatgehalt nach folgender Formel:

$$\frac{0.074 \cdot \text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{1} NaOH \cdot 100}{\text{verwandte Kubikzentimeter Holzgeist}} = \left. \begin{array}{l} \text{Gramme Methyl-} \\ \text{acetat in 100 ccm} \\ \text{Holzgeist.} \end{array} \right\}$$

Oder wenn 5 ccm Holzgeist verwandt wurden:

$$1,48 \cdot \text{verbrauchte Kubikzentimeter } \frac{n}{1} NaOH = \left\{ \begin{array}{l} \text{Gramme Methylacetat in} \\ 100 \text{ ccm Holzgeist.} \end{array} \right.$$

k) Prüfung des Denaturierungsholzgeistes nach der Vorschrift der französischen Regierung.

Der von der Verwaltung für die Verwendung zur Denaturierung zugelassene Methylalkohol — methylene type regie — muß 90° Alkohol zeigen, bestimmt bei 15° C. ohne Korrektur. Derselbe muß 25% Aceton enthalten, wobei ein Spielraum von $\frac{1}{2}$ % mehr oder weniger zugelassen ist. Weiterhin müssen mindestens 2,5% empyreumatische Unreinigkeiten (abzüglich der durch Natronlauge verseiften Produkte, die als Methylacetat berechnet werden) im Denaturierungsholzgeist enthalten sein.

Diese Unreinigkeiten verleihen dem Alkohol den starken charakteristischen Geruch der bei der Holzdestillation entstehenden Rohprodukte.

Der Rest der Bestandteile des Denaturierungsholzgeistes soll nur aus Wasser und Methylalkohol bestehen; es dürfen also keine andere Verbindungen vorhanden sein.

Jeder Zusatz von Fremdprodukten, die nicht aus der Holzverkohlungs stammen, würde mit vollem Recht die Zurückweisung des Methyls nach sich ziehen.

Volumetrische Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

Hierzu sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. $\frac{n}{5}$ Jodlösung. 127 g reines, doppelt sublimiertes Jod werden genau abgewogen, durch Zusatz von 250 g Jodkali in destilliertem Wasser aufgelöst und die Lösung auf 5 l bei 15° verdünnt.

2. $\frac{n}{20}$ Thiosulfatlösung. 62,025 g lufttrockenes, reines, unterschweflig-saures Natrium werden in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung bei 15° auf ein Volumen von 5 l gebracht. Dann setzt man noch 15 ccm Normal-Natronhydratlösung zu.
3. Schwefelsäurelösung. In einem Liter derselben sind ungefähr 100 g Schwefelsäure enthalten.
4. Natronhydratlösung. Dieselbe soll ungefähr 80 g Natronhydrat pro Liter enthalten.

Beide Lösungen sollen sich gegenseitig neutralisieren.

5. Stärkekleister. 5 g Stärke werden mit 500 ccm destilliertem Wasser verrührt; man läßt dann ungefähr eine Stunde kochen und füllt mit Salzwasser auf 1 l auf.

Ausführung der Bestimmung.

1. Man mißt genau 20 ccm Methylalkohol ab, läßt sie in einen zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllten Literkolben fließen, füllt auf 1 l mit Wasser auf und schüttelt gut durch, bis die Flüssigkeit gleichmäßig gemischt ist.
2. In ein Kölbchen von 250 ccm Inhalt werden 30 ccm Natronlauge abgemessen und
3. darauf 20 ccm der verdünnten Methyllösung hinzugefügt.
4. Nun läßt man N ccm der Jodlösung (ungefähr 55 ccm) einfließen und mindestens 10 Minuten unter Umschütteln einwirken.
5. Es werden nun mindestens 30 ccm Schwefelsäurelösung zugefügt, um die Flüssigkeit anzusäuern.
6. Hierauf läßt man so lange Thiosulfatlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit nahezu entfärbt ist, fügt 4—5 ccm Stärkelösung hinzu und titriert bis zur vollständigen Entfärbung.

Die verbrauchten n ccm Thiosulfatlösung sind zunächst, um die nicht verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung durch Subtraktion zu erhalten, durch 4 zu dividieren, da ja die Thiosulfatlösung viermal schwächer als die Jodlösung ist.

7. Von den angewandten N ccm Jodlösung ist die Zahl $\frac{n}{4}$ der nicht verbrauchten abzuziehen und die Differenz mit 0,6073 zu multiplizieren.

Die Formel $(N - \frac{n}{4}) \cdot 0,6073$ gibt die Volumteile Aceton, enthalten in 100 Volumteilen Denaturierungsholzgeist.

Für die Analyse ist die höchste Genauigkeit erforderlich.

Die Zahl $\frac{n}{4}$ soll mindestens 10 ccm Jodlösung entsprechen.

Beispiel :

$$N = 49,55 \text{ ccm,}$$

$$n = 41,80 \text{ „}$$

$$\frac{n}{4} = 10,45 \text{ „}$$

$$N - \frac{n}{4} = 49,55 - 10,45 = 39,10$$

$39,10 \cdot 0,6073 = 23,74$ ccm Aceton in 100 ccm Denaturierungsholzgeist.

Bemerkung: Sollte ein blinder Versuch ergeben, daß das Natronhydrat salpetrigsaure Verbindungen enthält, so wäre diesem in den Analysen Rechnung zu tragen und entsprechende Korrektur in der Berechnung anzubringen.

Bestimmung der Methylunreinigkeiten im Handelsmethylalkohol.

Hierzu ist ein Röscher Schüttelapparat erforderlich, dessen unterer Teil bei 50 ccm eine Marke besitzt und dessen obere Kugel etwa 200 ccm enthalten soll. Die Röhre, die diese beiden Teile verbindet, ist von der Marke bei 50—55 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt.

Arbeitsweise.

1. Man mißt sehr genau bei einer Temperatur von 15° C. 50 ccm reines Chloroform ab, und zwar mit einer Hahnpipette mit zwei Marken. Dieses Chloroform füllt man in die Röscher Röhre, welche gleichfalls auf 15° C. gehalten sein muß.
2. Man bereitet eine Mischung von 25 ccm Methylalkohol, 38 ccm Natriumbisulfatlösung vom spez. Gewicht 1,35 (siehe Bemerkung A) und 60 ccm Wasser.

Darauf kühlt man die Mischung auf 15° ab, gießt sie in den Schüttelapparat, verschließt letzteren mit einem eingeschlifenen Glasstopfen, dreht den Apparat um und schüttelt tüchtig durch. Nun läßt man absetzen und liest dann die Zunahme der Chloroformschicht bei einer Temperatur von 15° ab.

3. Durch Multiplikation der Zunahme des Chloroforms mit vier erhält man den Gesamtwert der Methylunreinheiten in Prozenten.

Die Menge dieser Unreinigkeiten soll nach obiger Methode mindestens 2,5 % betragen nach Abzug der durch Natronlauge verseifbaren Produkte.

Enthält der Methylalkohol derartige Produkte, so ist die Bestimmung in der folgenden Weise auszuführen:

1. In einem Kolben von 200 ccm werden 20 ccm Methylalkohol gebracht, 50 ccm $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge und einige Tropfen alkoholischer 1 %iger Phenolphthaläinlösung zugesetzt.

2. Man verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang, um die Ester zu verseifen.
3. Den Überschuß an Natron titriert man mittels $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure zurück. Bezeichnet N die verbrauchten Kubikzentimeter H_2SO_4 , so gibt die Differenz $50 - N$ die zur Verseifung der Ester verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ Natronlauge. Die Menge der verseifbaren Produkte (berechnet auf Methylacetat), die in 100 Volumteilen Methylalkohol enthalten ist, erhält man durch die Formel

$$\frac{100(50 - N) 0,3891}{n},$$

worin n die Zahl der angewandten Kubikzentimeter Methylalkohol ist.

Beträgt die Menge der Gesamtunreinigkeiten mehr als 10 %, so sind für jedes Prozent Unreinigkeiten mehr 5 ccm Normal $NaOH$ hinzuzufügen, also 60 ccm für 12 % Unreinigkeiten.

Die so erhaltene Zahl wird von der Menge der nach der Chloroformmethode ermittelten Menge in Abzug gebracht.

Die empyreumatischen Unreinigkeiten sollen lediglich von den natürlichen Produkten der Holzdestillation herrühren. Jeder andere Stoff, welcher Natur er auch sei und der dem Methylalkohol zugesetzt worden ist zum Zwecke, die Chloroformprobe zu fälschen, hat zur Folge, daß der Methylalkohol (als Denaturierungsholzgeist) zurückgewiesen wird.

Bemerkung A. Die Natriumbisulfidlösungen des Handels geben nach der Hinzufügung eines 25 % Aceton enthaltenden Reinmethyls bei der Ausschüttelung mit Chloroform nicht immer Null (trotz des spez. Gewichtes 1,35).

Sobald dieses der Fall ist, ist es das beste, sie in der folgenden Weise einzustellen.

100 ccm der einzustellenden Bisulfidlösung bringt man in einen mit Glasstopfen und Hahn versehenen Scheidetrichter, fügt 175 ccm Wasser und 50 ccm Chloroform hinzu, schüttelt durch und läßt dann beide Schichten sich vollständig trennen. Darauf filtriert man 5 ccm des Chloroforms durch Filtrierpapier in ein Reagenzglas, setzt 3 Tropfen $\frac{n}{5}$ Jodlösung hinzu, schüttelt tüchtig um und beobachtet, ob das Chloroform eine rosarote Färbung annimmt. Wenn die Rosafärbung verschwindet, was der häufigste Fall ist, so gibt man in den Scheidetrichter mit Hilfe einer graduierten Pipette Ätznatron (in Lösung vom spez. Gewicht 1,35) in kleinen Portionen zu und wiederholt mit jedem Natronzusatz die oben angegebene Probe mit Jod, bis die Rosafärbung des Chloroforms bestehen bleibt.

Wenn n die Zahl der gebrauchten Kubikzentimeter Natronhydrat (spez. Gewicht 1,35) ist, so hat man N Kubikzentimeter 10 Natronhydratlösung zu 1,35 pro Liter Bisulfid hinzuzufügen, um es einzustellen.

Man verfährt dann in der Weise, daß man die folgenden Mengen Reagenzien anwendet:

Methylalkohol, rein, von 90° mit 25 $\frac{0}{6}$,	
Aceton	25 ccm,
Natriumbisulfitlösung, eingestellt . . .	38 „
Destilliertes Wasser	60 „
Chloroform	50 „ .

Unter diesen Bedingungen wird die Zunahme der Chloroformschicht gleich Null sein.

1) Vorschrift zur Untersuchung des Denaturierungsholzgeistes der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Der zur Denaturierung von Spiritus dienende Methylalkohol muß teilweise gereinigter Holzgeist sein, der durch trockene Destillation des Holzes erhalten ist. Derselbe muß folgenden analytischen Anforderungen entsprechen:

Farbe. Diese soll nicht dunkler sein als die einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm $\frac{N}{10}$ Jod, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 1,000 ccm.

Spez. Gewicht. Derselbe muß ein spez. Gewicht von nicht mehr als 0,830 bei 60° F. (15,56° C.), entsprechend 91° Tralles, haben.

Siedepunkt. 100 ccm, unter den untenbeschriebenen Bedingungen langsam in einem Kolben erhitzt, müssen bei normalem Barometerstand (760 mm) bis 75° C. mindestens 90 ccm übergehen lassen.

Zur Ausführung der Probe werden 100 ccm Holzgeist in eine kurz-halsige kupferne Flasche von 180—200 ccm Inhalt gegeben und die Flasche auf eine Asbestplatte gesetzt, welche eine runde Öffnung von 30 mm Durchmesser hat. Im Halse dieser Flasche ist ein Fraktionierrohr von 12 mm Weite und 170 mm Länge angebracht mit einer Kugel, genau 1 cm unter dem Seitenrohr, welches mit einem Liebigkühler, der einen Wassermantel von nicht weniger als 400 mm Länge hat, verbunden ist. In der oberen Öffnung des Fraktionierrohres ist ein Normalthermometer angebracht, und zwar so, daß seine Quecksilberkugel in den Mittelpunkt der Glaskugel kommt. Das Destillat läuft in einen kalibrierten Zylinder. Sobald die Temperatur von 75° C. erreicht worden ist (beim Normalbarometerdruck von 760 mm), müssen mindestens 90 ccm darin gesammelt sein.

Sollte der normale Barometerstand von 760 mm während der Destillation variieren, so soll für jeden Unterschied von 30 mm 1° C. in Rechnung gestellt werden. Z. B. sollen 90 ccm bei 770 mm nur bei 75,3° C. destilliert sein und bei 750 mm bei 74,7° C.

Mischbarkeit mit Wasser. Wenn mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt, muß der Holzgeist eine klare oder nur sehr wenig opalisierende Lösung geben.

Acetongehalt. Derselbe darf nicht mehr als 25 und nicht weniger als 15 g Aceton in 100 ccm betragen, oder andere Substanzen, welche, wenn nach folgender Methode (Messinger) untersucht, als Aceton gefunden werden.

Bestimmung von Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird mit 10 ccm Doppelnatronlauge gemischt. Dann werden unter Umschütteln 50 ccm $\frac{N}{10}$ Jodlösung hinzugefügt und die Mischung nach Verlauf von 3 Minuten vermittels verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Überschuß von Jod wird alsdann mit $\frac{N}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitriert, unter Anwendung von wenigen Tropfen Stärkelösung als Indikator. 15,5—25,8 ccm $\frac{N}{10}$ Jodlösung sollen durch den Spiritus verbraucht werden.

Die Ausführung der Analyse soll bei einer Temperatur zwischen 15 und 20° C. geschehen.

Berechnung. Wenn

x = Gramme Aceton in 100 ccm Alkohol,

y = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{N}{10}$ Jodlösung,

n = Volumen des zur Titration genommenen Alkohols

bedeuten, dann ist $x = \frac{y \cdot 0,096672}{n}$.

Ester. Der Holzgeist soll nicht mehr als 5 g Ester in 100 ccm enthalten, berechnet als Methylacetat und bestimmt wie folgt: 5 ccm Holzgeist werden in eine Flasche gegeben und 10 ccm Normalnatronhydroxyd, frei von Kohlensäure, werden hinzugefügt, alsdann die Flasche mit einem Rücklaufkühler verbunden und 2 Stunden lang erhitzt. Anstatt dieser Erhitzung unter Rückflußkühlung kann die Flasche auch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mittels eines gewöhnlichen Kühlers 30 Minuten lang auf einem Dampfbade erhitzt werden. Nach vollendeter Verseifung wird die Flüssigkeit gekühlt und mit Normalschwefelsäure titriert, indem Phenolphthaläin als Indikator dient. Methylacetat. Gramme pro 100 ccm Alkohol,

$$= \frac{0,074 \cdot \text{verbrauchte Kubikzentimeter } N\text{-Natron} \cdot 100}{\text{ccm des angewendeten Alkohols}}.$$

Absorption von Brom. Der Holzgeist muß eine genügende Menge brombindender, empyreumatischer Holzdestillationsprodukte enthalten, so daß nicht mehr als 25 ccm und nicht weniger als 15 ccm Holzgeist gebraucht werden, um eine Bromlösung, enthaltend 0,5 g Brom, zu entfärben.

Die Normalbromlösung wird hergestellt, indem 12,406 g Kaliumbromid und 3,481 g Kaliumbromat (welches von geprüfter Reinheit und 2 Stunden lang bei 100° C. getrocknet ist) in 1 l Wasser aufgelöst

werden. 50 ccm der Normallösung, enthaltend 0,5 g Brom, werden in eine zugestöpselte Glasflasche von ungefähr 200 ccm Inhalt gegeben. Dieselbe wird mittels 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) angesäuert, das Ganze geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Alsdann wird der Holzgeist langsam von einer Bürette in die Mischung eingetropf, bis der Farbenumschlag eingetreten ist. Die Analysentemperatur soll 20° C. betragen.

Im Anschluß an obige Bedingungen muß der Methylalkohol so beschaffen sein, daß, wenn mit Äthylalkohol vermischt, er denselben für den Gebrauch als Getränk ungeeignet macht.

m) Prüfungsvorschrift des russischen Denaturierungsholzgeistes.

Gutachten des Reichsrates vom 12. Mai 1903.

Holzgeist.

1. Farbe. Dieselbe darf nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung in 1 l Wasser.

2. Siedetemperatur. 100 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes werden in einem kurzhalsigen Glaskolben von 180—200 ccm Inhalt destilliert. Der Kolben trägt als Dephlegmator eine Kugelhöhre mit Abzugrohr. Die Länge der Kugelhöhre soll 170 mm, ihr Durchmesser 12 mm betragen; das Abzugrohr soll 1 cm über der Kugel angebracht und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden sein, dessen Kühlfläche eine Ausdehnung von 400 mm hat. In die obere Öffnung des Dephlegmators wird ein Thermometer für das Temperaturintervall 0—200° C. eingesetzt, so daß sich die Quecksilberkugel in der Mitte der Dephlegmatorkugel befindet. Der Kolben ruht auf einem Kupferdrahtnetz. Die Destillation wird so geleitet, daß in der Minute ca. 5 ccm übergehen; das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Bis zur Temperatur von 76° C. sollen nicht weniger als 90 ccm übergehen.

3. Bestimmung des Acetongehalts. a) Abscheidung mit Natronlauge. Werden 20 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes mit 40 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,357 (38° Bé.) durchgeschüttelt, so soll nach halbstündiger Klärung eine Schicht von wenigstens 5 ccm abgetrennt sein.

b) Titration. Es wird eine Mischung von 10 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes und 90 ccm Wasser hergestellt. Zu 1 ccm dieser Mischung fügt man 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge und unter Umschütteln weiter 50 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung. Nach Verlauf von 3 Minuten, seit Beginn des Zufügens der Jodlösung, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit einer Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung zurücktitriert, wobei zum Schluß einige Tropfen Stärkelösung zugesetzt werden. Bei richtigem Acetongehalte müssen unter diesen Bedingungen wenigstens 22 ccm der Zehntel-Normal-Jodlösung verbraucht

werden. Die Temperatur der Flüssigkeit soll während des Versuches 15—20° C. betragen.

4. Aufnahmefähigkeit für Brom. Zur Bestimmung derselben verwendet man 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid (hergestellt wie unten angegeben), zu welcher man 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,29) hinzufügt. Zu diesem Gemische, welches 0,703 g Brom enthält, wird aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Bürette mit Ausflugs Spitze von 2 mm Durchmesser unter fortgesetztem Umschütteln von dem zu untersuchenden Holzgeist tropfenweise so lange zugefügt, bis dauernde Entfärbung der Lösung eintritt. Dabei sollen in 1 Minute ca. 10 ccm Holzgeist aus der Bürette ausfließen. Zur Entfärbung von 100 ccm der Mischung sollen nicht mehr als 30 und nicht weniger als 15 ccm Holzgeist verbraucht werden. Der Versuch muß bei Tageslicht ausgeführt werden; die Temperatur der Flüssigkeit darf 20° C. nicht übersteigen. Zur Herstellung der Bromlösung wiegt man nach vorherigem halbstündigem Trocknen bei 100° C. und darauffolgendem Abkühlen im Exsikkator 8,719 g Kaliumbromid und 2,447 g Kaliumbromat und löst in Wasser auf 1 l. Die Salze müssen vorher auf ihre Reinheit untersucht werden.

n) Analyse vom Reinmethyl.

Wir kommen nun zur Prüfung des letzten Holzgeistproduktes des reinen Methylalkohols, sog. Reinmethyls.

Derselbe findet, wie schon früher ausgeführt, seine Hauptverwendung in der Anilinindustrie, Formaldehydfabrikation, Parfümerie.

Die Praxis hat nun ergeben, daß die Ausbeuten der Anilinfabriken bei Anwendung von unreinem Methylalkohol sehr zurückgehen und dadurch erheblicher Materialverlust eintritt, daß z. B. 1 kg des im Methyl enthaltenen Acetons ca. 5 kg Anilin nutzlos beansprucht.

Darum stellen die Anilinfabriken sehr hohe Ansprüche an das Reinmethyl, über dessen Reinheitsgrad sich die Interessenten geeinigt haben durch Aufstellung folgender Prüfungsdetails:

Qualitätsforderungen für Reinmethyl

(maximal 0,1 % Aceton).

1. Aussehen: wasserhell und vollkommen klar.
2. Der Methylalkohol muß bei 15° C. mindestens 99 %, gemessen mit der Trallespinde, zeigen.
3. Spez. Gewicht bei 15° C. = 0,7970.
4. Bei der Destillation müssen mindestens 98 % innerhalb eines Grades (65,6—66,6° C.) des hundertteiligen Thermometers übergehen. Temperaturintervall 65—70° C.
5. Methylalkohol muß frei sein von fremden Bestandteilen und darf der Acetongehalt im Maximum 0,1 Gewichtsprozent, bestimmt nach der Methode von Krämer, betragen.

6. 1 Volumen Holzgeist, mit 2 Volumen konz. Schwefelsäure von 66° Bé. gemischt, darf höchstens eine leichtgelbe, aber keine braune Färbung annehmen.

7. Methylalkohol, in jedem Verhältnis mit konz. Natronlauge gemischt, muß farblos bleiben.

8. 5 ccm Methylalkohol, mit 1 ccm Permanganatlösung (1 : 1000) gemischt, dürfen sich nicht sofort entfärben.

9. 25 ccm Methylalkohol müssen nach Zusatz von 1 ccm Bromlösung (1 Brom in 80 Essigsäure von 50 %) eine gelbe Farbe behalten.

10. Die Reaktion des Methylalkohols muß neutral sein.

11. Einige Tropfen Phenolphthaläin dürfen keine Rötung hervorbringen; dieselbe muß jedoch deutlich nach Zusatz von 1 ccm $\frac{1}{10}$ Natronlauge eintreten.

12. Der Methylalkohol muß in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sein und darf die Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung resp. Niederschlag zeigen.

Diese Prüfung läßt in bezug auf einen hohen resp. höchsten Reinheitsgrad nichts zu wünschen übrig.

Bezüglich der Prüfungspunkte 1, 2, 3, 7, 9, 10, 11 und 12 ist besonderes nicht zu bemerken, da diese Reaktionsausführungen keinerlei Vorsicht bedürfen.

Mit großer Vorsicht muß die Ausführung der Siedepunktsbestimmung nach Position 4 geschehen. Hierbei handelt es sich um eine durchaus wissenschaftlich durchzuführende Prüfung, und müssen alle die für eine wissenschaftliche Siedepunktsbestimmung erforderlichen Kautelen, wie völlig in Dampf befindliches Thermometer, Korrektur nach dem Barometerstand usw., Berücksichtigung finden, da sonst übereinstimmende und richtige Resultate nicht zu erwarten sind. Es möge noch daran erinnert werden, daß sich Prüfer und Nachprüfer bzw. Verkäufer und Käufer genau über die anzuwendenden Apparatdetails zu einigen haben, da schon bei Anwendung anderer Materialien (Glas- oder Kupferkolben) Differenzen im Resultate eintreten.

Man kann sich der in der deutschen Prüfungsvorschrift des Denaturierungsholzgeistes beschriebenen Siedepunktsbestimmung bedienen, doch mit dem Unterschiede, daß man zur Beheizung besser ein Wasserbad anwendet und ein Zincksches Thermometer, so daß ein herausragender Thermometerteil nicht vorhanden ist.

Die daselbst angegebenen Siedepunktskorrekturen nach dem jeweiligen Barometerstand sind auch für Methylalkohol anwendbar.

Bezüglich des Acetongehaltes ist zu bemerken, daß die Ansprüche der Konsumenten meist noch weiter gehen, und daß sich die Fabriken aus Gründen der Konkurrenz genötigt sehen, oft Reinmethyl mit nur 0,03% Aceton und noch darunter abzugeben. Für die Fabrikation von Formal-

dehyd (siehe dieses Kapitel) genügt ein Methylalkohol, welcher bis 0,5% Aceton enthalten kann, im übrigen aber rein und vor allen Dingen absolut frei von irgendwelchen Spuren anorganischer Stoffe (wie z. B. *Cl* oder *S*) sein muß.

Die Acetonbestimmung nach Krämer ist bereits auf S. 362 eingehend behandelt worden und sei auf diese Stelle verwiesen.

Bei der Ausführung der Schwefelsäureprobe ist natürlich auf große Sauberkeit des Reagenzglases Wert zu legen und dieses am besten vor der Probe ein- oder zweimal mit konz. H_2SO_4 zu spülen. Erst dann stellt man die Probe an und ist sicher, daß nicht durch vorhandene Unreinigkeiten Braunfärbung der Säure und dadurch Täuschung eintritt.

Die Permanganatprobe bedarf gleichfalls einiger Aufmerksamkeit und großer Sauberkeit. Man tut nicht gut, die zu prüfende Durchschnittsprobe des meistens in Ballons befindlichen Methylalkohols aus den Ballons durch Ansaugen der Probe mittels Pipette zusammenzustellen, da auf diese Weise leicht etwas Speichel zufließen kann, wodurch die Permanganatprobe unter Umständen beeinflußt wird.

Am besten nimmt man die Probe, indem man die Pipette mit der weiten Öffnung nach unten (Spitze nach oben) in den Balloninhalt einsenkt, die Spitze dann mit dem Finger abschließt, die Pipette aushebt und den Inhalt derselben in die Sammelflasche des Durchschnittsmusters fließen läßt.

Übrigens tritt niemals Entfärbung der Permanganatlösung sofort ein, sondern es kann bei unreinem Methyl nur von einer Verfärbung die Rede sein. Dem Anfänger ist das Erkennen dieser „Verfärbung“ nicht immer leicht, und ist es in solchen Fällen zu empfehlen, eine Gegenprobe mit einem der Prüfung entsprechenden Alkohol zur Hand zu haben.

o) Analytische Arbeiten bei der Herstellung des Formaldehydes.

1. Untersuchung des Methylalkohols.

Der Untersuchung des Rohmaterials ist große Sorgfalt zuzuwenden, speziell dem Acetongehalt, dem richtigen Siedepunkt, dem Freisein von jedem Verdampfungsrückstand beim Verdampfen größerer Mengen und ferner dem Estergehalt, weil ein solcher Veranlassung zur schnellen Abnutzung der Kontaktmassen sein kann.

Außerdem darf der zur Formaldehydfabrikation dienende Methylalkohol keinerlei Spuren von anorganischen Begleitprodukten, z. B. *As*, *S* oder *Cl*, enthalten, weil diese, wenn auch nur in Spuren anwesend, zur Methylalbildung beitragen und dadurch Verluste bedingen.

Eine Prüfung auf die Anwesenheit dieser Produkte ist nur geboten, wenn sich eine verdachterregende Abnahme in der Ausbeute zeigt.

Organische Schwefel-, Arsen- oder auch Chlorverbindungen können in den Methylalkohol gelangen, wenn der zur Herstellung dienende Roh-

holzgeist mit unreiner Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorkalk usw. in unsachgemäßer Weise behandelt wird.

Normal ist aber das Vorkommen dieser Stoffe nicht.

Man prüft auf diese Stoffe durch Verbrennen des Methylalkohols in einer Spirituslampe, Absaugen der Verbrennungsprodukte und Absorption derselben in einer mit Bromwasser versetzten Pottaschelösung oder Silberlösung. (Siehe Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, herausgeg. von Professor Dr. G. Lunge, III, 23.)

2. Untersuchung des Formaldehydes.

Dieselbe erstreckt sich auf:

- a) Ermittlung des Gehaltes an freier Säure durch Filtrieren mit $\frac{n}{10}$ Normalnatronlauge unter Verwendung von Phenolphthalëin als Indikator und Berechnung auf Ameisensäure.
- b) Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd ($HCOH$). Zur Ausführung dieser Analyse sind eine stattliche Anzahl von Methoden in Vorschlag gebracht worden, von denen sich aber nur wenige eingeführt haben.

Es sind dies die Ammoniakmethode von Legler (Ber. 22, 1565), die Jodmethode von Romijin (Zeitschrift für analytische Chemie 36, 19), die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank & Finkenbeiner (Ber. 31, 2979).

Die Jodmethode ist sicherlich am schnellsten ausführbar und gibt den schärfsten Umschlag.

Der Umschlag bei der Ammoniakmethode ist nur dem geübten Auge zu erkennen, und auch derjenige der Wasserstoffsuperoxydmethode läßt zu wünschen übrig, ist aber unvergleichlich besser als der der Ammoniakmethode.

Die Jodmethode gibt leider nur richtige Resultate, wenn jodoformbildende Körper (wie Ketone, Acetaldehyd usw.) abwesend sind.

Im allgemeinen bedient sich die Formaldehydindustrie der Wasserstoffsuperoxydmethode.

Weiter vorn wurde schon erwähnt, daß man im Handel eine 40 Vol.-%ige Lösung verlangt, und zwar versteht man darunter — fälschlicherweise — eine solche, die in 100 l Formaldehydlösung = 40 kg $HCOH$ enthält.

Das durch Abwägen der zu untersuchenden Formaldehydlösung gefundene Resultat muß also entsprechend umgerechnet werden.

In der Regel halten sich aber die Fabriken bei der Einstellung auf 40 Vol.-% nicht streng an das jeweilige spez. Gewicht, sondern versenden ein Produkt mit 36,5 Gewichtsprozent.

Formaldehydanalyse nach der Wasserstoffsperoxydmethode.

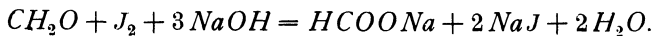
Ein mit gutschließendem Stopfen verschlossenes Erlenmeyerkölbchen von 200 ccm wird gefüllt mit 25 ccm $\frac{2}{1} n$ Natronlauge, auf der analytischen Wage tariert, dann die ungefähr einem Gramm Formaldehyd von 100 % entsprechende Menge Formalin (von 40 Vol.-% Formalin 3 g. von festem Paroform 1 g) hinzugezogen.

Mittels eines kleinen aufgesetzten Trichters läßt man dann langsam innerhalb 3 Minuten 50 ccm Wasserstoffsperoxydlösung von 3 Gewichtsprozent einfließen.

Nach einer Viertelstunde spült man Trichter und die Innenflächen des Kölbchens ab, läßt eine weitere Viertelstunde stehen und titriert alsdann mit Lackmus als Indikator und $\frac{n}{1}$ oder $\frac{2n}{1} H_2SO_4$ zurück.

Vorher ist durch einen blinden Versuch der Säurewert der 25 ccm $\frac{2n}{1} NaOH$ bei Gegenwart von 50 ccm Wasserstoffsperoxydlösung mittels $\frac{n}{1}$ oder $\frac{2n}{1}$ Schwefelsäure zu ermitteln und auf $\frac{2n}{1} NaOH$ umzurechnen. Nur von diesem Wert sind die zurücktitrierten Kubikzentimeter $\frac{2n}{1} NaOH$ abzuziehen. Ein Kubikzentimeter der verbrauchten $\frac{2n}{1}$ Normalnatronlauge entspricht 0,06 g Formaldehyd.

Die Jodmethode von Romijn ist durch ihre Genauigkeit und Einfachheit ausgezeichnet, doch ist sie nur bei Abwesenheit von homologen Aldehyden oder Ketonen anwendbar. Die Anwesenheit dieser Stoffe verrät sich bei der Ausführung der Analyse durch das Entstehen einer gelben Trübung durch Jodoform. Die zu untersuchende Lösung wird so verdünnt, daß man eine ca. 2% ige Lösung erhält. In einer Stöpselflasche von ca. $\frac{1}{2}$ l Inhalt gibt man 30 ccm *N*-Natronlauge, 5 ccm der verdünnten Formaldehydlösung und endlich unter fortgesetztem Schütteln 40—70 ccm $\frac{1}{5}$ *N*-Jodlösung, bis die Flüssigkeit hellgelbe Farbe annimmt. Man schließt nun die Flasche, schüttelt gut durch und läßt 15 Minuten stehen. Hierauf wird mit einem geringen Überschuß von *N*-Salzsäure angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ *N*-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{5}$ *N*-Jodlösung entspricht 0,003 g CH_2O .

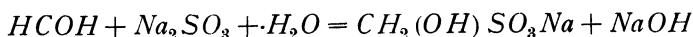


Orloff benutzte diese Methode bei seinen Analysen in etwas geänderter Form. Zuerst wird das spez. Gewicht der Formaldehydlösung bei 15° C. bestimmt, z. B. = 1,077. Von der Lösung werden 5 ccm = 5,385 g auf 500 ccm verdünnt und davon zu jeder Untersuchung 5 ccm genommen. Dieselben werden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ *N*-Natronlauge und 30 ccm $\frac{1}{10}$ *N*-Jodlösung versetzt und 15 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird mit 50 ccm

$\frac{1}{10}$ *N*-Salzsäure angesäuert und das freie Jod mit $\frac{1}{10}$ *N*-Thiosulfat zurücktitriert.

Des Interesses halber sei hier noch die **Methode von Lemme** aufgeführt, die gleichfalls gute Resultate ergeben soll.

Dieselbe beruht auf der Gleichung:

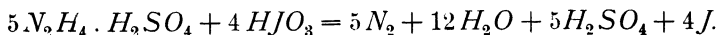


und wird in der Weise ausgeführt, daß man 25—26 ccm Formaldehyd in einem Meßkolben von 100 ccm abwägt und dann bis zur Marke auffüllt. 10 ccm dieser Lösung werden dann mit 50 ccm 25 %iger Natriumbisulfatlösung gemischt, die vorher mit Normalnatronlauge unter Zugabe von 2 Tropfen Rosolsäure neutralisiert worden ist. Darauf titriert man mit Normalsäure bis zum Farbenumschlag zurück.

$$1 \text{ ccm } n\text{-}H_2SO_4 = 0,03 \text{ g } HCOH.$$

Die allerdings meist zu übersehende Azidität des Formaldehyds ist bei genauen Analysen zu berücksichtigen.

Eine **gasvolumetrische Ermittlung** des Aldehydgehaltes der Formaldehydlösung schlägt Riegler (Ztschr. f. anal. Ch. 1901, 92) vor, welche auf folgendem Prinzip beruht: Mischt man Jodsäure mit Hydrazinsulfat, so entwickelt sich Stickstoff im Sinne der Gleichung:



Befindet sich aber in der Lösung Formaldehyd, so bindet dieser eine entsprechende Menge Hydrazin, welche mit Jodsäure nicht mehr reagiert. Arbeitet man daher mit einer Hydrazinlösung von bekanntem Gehalt, so läßt sich aus der Menge des entwickelten Stickstoffs die vorhandene Formaldehydmenge berechnen.

Die Jodsäurelösung enthält 5 g HJO_3 auf 50 ccm, die Hydrazinlösung 1 g ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) auf 100 ccm.

Riegler benutzte zu seinen Versuchen das bekannte Azotometer von Knopp-Wagner. Mittels einer Pipette führt man 28 ccm Hydrazinlösung in das (äußere) Reaktionsglas des Apparates ein und setzt 20 ccm Wasser zu, in das innere Gefäß gibt man mit einer Pipette 5 ccm Jodsäurelösung. Hierauf wird das Reaktionsgefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen und in einen hohen Zylinder mit Wasser von Zimmertemperatur eingesetzt, so daß der Stopfen mit Wasser bedeckt ist. Nach 10 Minuten wird das Niveau des Wassers im graduierten Rohr genau auf 0 eingestellt und der Glashahn so gestellt, daß sich das Reaktionsgefäß mit dem Rohr in Verbindung befindet. Nun läßt man 20 ccm Wasser durch den Quetschhahn aus dem zweiten Teil der Bürette zufließen, schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute durch und setzt den Apparat wieder in den Zylinder. Nach weiteren 2 Minuten stellt man das Flüssigkeitsniveau in beiden

Rohren der Bürette auf gleiche Höhe ein und liest die Zahl der Kubikzentimeter Stickstoff ab; zugleich notiert man die Temperatur und den Barometerstand, um das Gasvolumen auf 0° und 760 mm zu reduzieren.

Man führt noch einmal 90 ccm Hydrazinlösung mit der Pipette in das Reaktionsgefäß ein und ferner gleichfalls mit der Pipette ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Formaldehydlösung, welches nicht mehr als 0,08 g CH_2O enthält. Nach einigem Schütteln läßt man wenigstens $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und fügt so viel Wasser zu, daß das Volumen desselben mit der zugesetzten Formaldehydlösung zusammen 20 ccm ausmacht; in den inneren Zylinder bringt man 5 ccm 10%ige Jodsäurelösung. Nach 10 Minuten stellt man das Niveau in der Bürette auf 0 ein, läßt 20 ccm Wasser durch den Quetschhahn zutreten, schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute (nicht länger), setzt den Apparat in Wasser ein und liest nach weiteren 2 Minuten (nicht später) bei gleich eingestelltem Niveau in beiden Rohren der Bürette das Volumen des Stickstoffs ab, das wieder auf 0° und 760 mm reduziert wird.

Aus dem Unterschied zwischen den beiden Volumen ergibt sich der Gehalt an Formaldehyd. Da jedes Molekül Hydrazin 2 Mol. CH_2O bindet, entspricht je 1 ccm N 2,7 mg CH_2O .

Riegler empfiehlt das rasche Ablesen der Volumina, da er beobachtete, daß die Jodsäure bei langer Berührung mit dem Hydrazon reagiert, so daß sich auch aus diesem Stickstoff abspaltet.

3. Spez. Gewicht des Formaldehydes des Handels.

Dasselbe ist einmal abhängig von dem Gehalt der Formaldehydlösung an $HCOH$, bestimmt durch eine der genannten Methoden, und dann auch von den Mengen des im Formaldehyd zur Vermeidung der Polymerisation belassenen Methylalkohols, welcher nach einer der unter 4 genannten Methoden bestimmt wird.

Da der Gehalt an Methylalkohol im Winter größer sein muß als im Sommer, so ergibt sich — bedingt durch diese von Jahreszeit und Gepflogenheiten der einzelnen Fabriken abhängigen Faktoren —, daß das spez. Gewicht von Formaldehydlösungen keine bestimmte Norm haben kann, und tatsächlich verlangt auch der Handel kein bestimmtes spez. Gewicht, mit Ausnahme für den Formaldehyd nach dem D. A. B. IV, dessen Prüfungsvorschrift weiter unten folgt.

Lüttke hat allerdings eine Tabelle über das spez. Gewicht von Formaldehydlösungen zusammengestellt, ohne aber zugleich den Methylalkoholgehalt der betreffenden Lösung anzugeben.

Dadurch verliert diese Tabelle ihren praktischen Wert.

Spez. Gewicht und Prozentgehalt wässriger Formaldehyd-
lösungen bei 18,5° C. (nach Lüttke).

CH_2O %	Spez. Gew.	CH_2O %	Spez. Gew.	CH_2O %	Spez. Gew.	CH_2O %	Spez. Gew.	CH_2O %	Spez. Gew.
1	1,002	9	1,023	17	1,041	25	1,064	33	1,078
2	1,004	10	1,025	18	1,043	26	1,067	34	1,079
3	1,007	11	1,027	19	1,045	27	1,069	35	1,081
4	1,008	12	1,029	20	1,049	28	1,071	36	1,082
5	1,015	13	1,031	21	1,052	29	1,073	37	1,083
6	1,017	14	1,033	22	1,055	30	1,075	38	1,085
7	1,019	15	1,036	23	1,058	31	1,076	39	1,086
8	1,020	16	1,039	24	1,061	32	1,077	40	1,087

Diese Zahlen beziehen sich allem Anschein nach auf einen relativ methylalkoholreichen Formaldehyd.

4. Die Bestimmung des Methylalkoholgehaltes des Formaldehydes

geschieht von Zeit zu Zeit, um denselben der Jahreszeit anpassen zu können und so unerwünschte Trübungen in demselben durch Bildung von Paraformaldehyd zu verhindern. Andererseits bedeutet ein unnütz hoher Methylgehalt einen empfindlichen Fabrikationsverlust, der leicht durch entsprechende Kontrolle vermieden werden kann.

Während der Formaldehydgehalt bei allen Handelsmarken mehr oder weniger gleich ist, kann dies vom Methylgehalt nicht gesagt werden.

Derselbe schwankt, je nach Abkunft und Jahreszeit, zwischen 8 und 18 % und mit ihm das spez. Gewicht.

Naturgemäß entspricht ein bestimmter Formaldehydgehalt und ein bestimmtes spez. Gewicht immer auch einem bestimmten Methylgehalt.

Hält man das spez. Gewicht und den Formaldehydgehalt konstant, und hat man ein für allemal den diesen beiden Zahlen entsprechenden Methylgehalt ermittelt, so bedarf es fernerhin zur Kontrolle desselben nur der Ermittlung der beiden Konstanten für Formaldehyd und spez. Gewicht, um einen Schluß auf die Zusammensetzung des Formaldehydes zu ziehen.

In der Praxis legt man sich aus dem allmählich sich ansammelnden Analysenmaterial eine Tabelle an, die meist die besondere Methylalkoholbestimmung unnötig macht.

Kennt man aber den Zusammenhang zwischen diesen beiden Zahlen für unbekannte Sorten nicht, dann muß der Methylgehalt nach einer der folgenden Methoden ermittelt werden, welche gleich gut sind und deren Auswahl mehr Geschmackssache ist.

1. Die Methode des Vereins für chemische Industrie, Mainz, beruht auf der Umwandlung des Formaldehyds in Methylalkohol und Ameisensäure beim Kochen mit Natronlauge: $2 CH_2O + NaOH =$

= $CH_3OH + HCOONa$. In einem Kolben mit rundem Boden wiegt man 100 g Formaldehyd ab, fügt 700 ccm 2 *N*-Natronlauge zu und kocht 2 Stunden. Dabei sind zwei Rückflußkühler anzuwenden, von welchen der obere mit Eis gekühlt ist. Hierauf werden mit Hilfe eines gut wirkenden Kühlers 300—400 ccm abdestilliert, das spez. Gewicht des Destillates bestimmt und daraus die gesamte Menge des Methylalkohols berechnet. Durch Abzug des aus dem Formaldehyd nach obiger Formel entstandenen Methylalkohols erfährt man den Methylalkoholgehalt der ursprünglichen Lösung. Das spez. Gewicht muß sehr genau bestimmt werden; die angewandte Lauge muß möglichst rein sein. Die Resultate sind immer etwas zu niedrig, da bei der Behandlung mit Lauge ein Teil des $HCOH$ sich zu Zuckern usw. kondensiert. Die Differenz beträgt ca. 10 %; man findet aber an Stelle von z. B. 10 % nur 9 %.

2. Die Sulfanilsäuremethode von Gnehm und Kaufler. Zeitschrift für anorg. Chemie 17, 673; Zeitschr. für analytische Chemie 1908, 123. Der Formaldehyd wird mit sulfanilsaurem Natron zu einer nicht flüchtigen Verbindung kondensiert, der Methylalkohol abgetrieben und aus dem spez. Gewicht des Destillates bestimmt. In einem Kölbchen trägt man in 40 ccm kochendes Wasser nach und nach 110 g kristallisiertes sulfanilsaures Natron ein und erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Hierauf kühlt man rasch ab, lockert den ausgeschiedenen Kristallbrei etwas auf und fügt 20 ccm der Formaldehydlösung hinzu. Der Kolben wird, mit einem Korkstopfen verschlossen, entweder 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 35—40° erwärmt. Hierauf setzt man in das Ölbad ein und destilliert (bei 125—145°) 30—35 ccm ab. Das Destillat wird auf 50 ccm aufgefüllt und das spez. Gewicht dieser Lösung bei 15° C. in genauester Weise bestimmt.

Die beste und schnellste Methode zur Bestimmung des Methylalkoholgehaltes im Formaldehyd ist nach Meinung des Verfassers die Bisulfitmethode (eingeführt von der ehemaligen A.-G. für Trebertrocknung in Kassel).

3. Diese Bisulfitmethode empfiehlt Bamberger in der folgenden Ausführungsweise: 50 ccm Formaldehyd mischt man mit 140 ccm Bisulfitlösung, welche auf 200 ccm 1 g-Mol. $NaHSO_3$ enthält, und läßt in einem gut verkorkten Kolben 4—5 Stunden stehen. Hierauf neutralisiert man genau mit $NaOH$. Da Zusatz von Phenolphthalëin unstatthaft ist, macht man eine Tüpfelprobe auf Papier, welches mit Brillantgelb oder Phenolphthalëin getränkt ist. Hat man übertitriert, so kann mit Bisulfitlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure bis zu schwach alkalischer Reaktion zurücktitriert werden. Hierauf treibt man im Ölbad 100 ccm über und bestimmt darin das spez. Gewicht.

Als Tabelle zur Ermittlung des Gehaltes wässriger Methylalkohollösungen bedient man sich am besten — mangels einer ausführlicheren Zusammenstellung — der folgenden von Dittmar und Fawsitt

Tabelle über wässrigen Methylalkohol,
bezogen auf Wasser von 4° C. und auf 15,56° C.
(Dittmar und Fawsitt).

Gew.- ^o / _o	Volumgewicht bei 15—56 °	Gew.- ^o / _o	Volumgewicht bei 15—56 °
1	0,99729	63	0,89133
2	0,99554	64	0,88905
4	0,99214	65	0,88676
6	0,98893	66	0,88443
8	0,98569	67	0,88208
10	0,98262	68	0,87970
12	0,97962	69	0,87714
14	0,97668	70	0,87487
16	0,97379	71	0,87262
18	0,97039	72	0,87021
20	0,96808	73	0,86779
22	0,96524	74	0,86535
24	0,96238	75	0,86290
26	0,95949	76	0,86042
28	0,95655	77	0,85793
30	0,95355	78	0,85542
32	0,95053	79	0,85290
34	0,94732	80	0,85035
36	0,94399	81	0,84779
38	0,94055	82	0,84521
40	0,93697	83	0,84262
42	0,93335	84	0,84001
44	0,92975	85	0,83738
46	0,92610	86	0,83473
48	0,92237	87	0,83207
50	0,91855	88	0,82938
51	0,91661	89	0,82668
52	0,91465	90	0,83396
53	0,91267	91	0,82123
54	0,91066	92	0,81849
55	0,90863	93	0,81572
56	0,90657	94	0,81293
57	0,90450	95	0,81013
58	0,90239	96	0,80731
59	0,90026	97	0,80448
60	0,89798	98	0,80164
61	0,89580	99	0,79876
62	0,89358	100	0,79589

5. Bestimmung der freien Säure im Handelsprodukt.

Formaldehyd enthält immer Spuren freier Säure, welche als Ameisensäure angesehen werden kann.

Die Ermittlung derselben geschieht durch Filtrieren mittels $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{100}$ *NaOH* und Umrechnung auf Ameisensäure.

6. Für medizinische Zwecke ist noch ein besonders reines Präparat im Handel, für welches das D. A. B. IV (und ebenso eine Anzahl anderer Arzneibücher der verschiedenen Staaten) die nachstehende Prüfungsvorschrift angibt.

Dieselbe ist auch zur Untersuchung der techn. Qualitäten geeignet, wenn irgendwelche Verdachtsmomente eine eingehendere Prüfung (Verdampfungsrückstand, Aschegehalt usw.) erfordern.

p) Prüfungsvorschrift des D. A. B. IV.

Formaldehydum solutum.

Klare, farblose, stechend riechende, neutral oder sehr schwach sauer reagierende, wässrige Flüssigkeit. 100 Teile enthalten etwa 35 Teile Formaldehyd, spez. Gewicht 1,079—1,081. Mit Wasser und mit Weingeist mischt sich die Flüssigkeit in jedem Mengenverhältnisse, nicht dagegen mit Äther.

5 ccm Formaldehyd hinterlassen im Wasserbad eine weiße amorphe, in Wasser unlösliche Masse, welche bei Luftzutritt erhitzt, ohne wägbaren Rückstand verbrennt.

Wird Formaldehydlösung zuvor mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und hierauf im Wasserbad verdunstet, so verbleibt ein weißer, kristallisierter, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand.

Aus Silbernitratlösung scheidet Formaldehyd nach Zusatz von Ammoniak allmählich metallisches Silber ab. Alkalische Kupferartratlösung wird beim Erhitzen mit Formaldehyd unter Abscheidung eines roten Niederschlages entfärbt.

Mit 4 Raumteilen Wasser verdünnt soll Formaldehyd weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitrat, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

1 ccm Formaldehydlösung soll nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge nicht sauer reagieren.

Trägt man 5 ccm Formaldehydlösung in ein Gemisch von 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniaklösung ein und läßt diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen, so sollen nach Zusatz von 20 ccm Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 ccm Normalkalilauge erforderlich sein.

Vorsicht, vor Licht geschützt aufzubewahren.

q) Die Analyse des Teeres, der Teeröle und des Kienöls.

1. Laubholzteer.

Die Untersuchung des Laubholzteeres ist eine nur selten vorkommende Arbeit im Laboratorium einer Holzdestillationsanlage.

Wie in Kap. 7 bereits gesagt worden ist, wird der Teer entweder durch Absetzen des Holzessigs oder durch irgend eines der vorher beschriebenen Entteerungsverfahren gewonnen und lediglich entsäuert, um dann als Brennmaterial zu dienen. In selteneren Fällen wird der Teer in mit Feuer geheizten Blasen destilliert, um die darin enthaltenen Schweröle zu gewinnen, welche weiter an Kreosotfabriken verkauft werden.

Da es wohl nur sehr selten vorkommen dürfte, daß sich Holzverkohlungsanlagen zugleich mit der Herstellung von Kreosot beschäftigen und deshalb Teer von anderen Betrieben gleicher Art hinzukaufen, so beschränkt sich die Untersuchung des Teeres innerhalb einer Holzdestillationsanlage in den allermeisten Fällen auf die Kontrolle seines Essigsäuregehaltes, bevor er als Feuerungsmaterial dient.

Die Bestimmungen des Essigsäuregehaltes im Laubholzteer oder auch im Nadelholzteer werden in der einfachsten Weise dadurch ausgeführt, daß man 100 g desselben in einen runden Kolben von ca. 300 ccm gibt und diesen in ein Ölbad einsetzt. Der Kolben ist durch ein entsprechendes Glasknie einerseits mit einem Liebigschen Kühler verbunden und andererseits mit einem Dampfentwicklungsgefäß irgend welcher Art. Von diesem aus mündet ein Glasrohr, welches zu einer Spitze ausgezogen ist, bis auf den Boden des Kolbens. Die dritte Durchbohrung des den Teer aufnehmenden Kolbens trägt ein Thermometer, welches mit seiner Quecksilberkugel gleichfalls bis auf den Boden mündet, also stets von Teer bedeckt ist:

Das Ölbad des Kolbens wird nun angeheizt und ebenso das den Dampf liefernde Gefäß.

Man destilliert zunächst aus dem Teer ohne Hinzutretenlassen von direktem Dampf die wässerigen Destillate ab, soweit dieses geht. Sobald man ein Nachlassen in der Destillation beobachtet, beginnt man mit der Zufuhr von direktem Dampf, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur, gemessen im Teer, 130—140° nicht unterschreitet. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das Destillat nur noch unter 1% flüchtige Säuren enthält, gerechnet als Essigsäure.

Zu diesem Zwecke werden geringe Mengen des Destillates von Zeit zu Zeit mit $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ Natronlauge titriert. Das gesamte Destillat wird seinem Volumen oder Gewicht nach bestimmt und dabei die Essigsäure nach der unter „Analyse des Holzessigs“ auf S. 337 beschriebenen Methode bestimmt und ebenso der Gehalt an Holzgeist, wenn dieses beabsichtigt ist.

Der im Kolben verbleibende Teer, welcher beständig während der Destillation auf 130—140° C. zu halten ist, stellt nach Vollendung der

eben beschriebenen Destillation im Wasserdampfstrom den wasserfreien Teer dar, welcher noch die gesamten Mengen der Teeröle und des Peches enthält.

Handelt es sich darum, die Zusammensetzung des Teeres in bezug auf seinen Gehalt an wässerigen Bestandteilen, an Teerölen und an Pech zu bestimmen, so unterwirft man eine größere Menge Teer der Destillation und arbeitet ganz nach dem Schema, wie dieses auf S. 301 gegeben ist.

Kommen derartige Untersuchungen häufiger vor, so empfiehlt es sich, aus einer kleinen, gußeisernen Blase, verbunden mit einem Kühler aus Kupferrohr, einen besonderen Apparat zusammenzustellen und der Blase einen Fassungsraum von ca. 5 l Inhalt zu geben. Man destilliert alsdann zunächst die wässerigen Bestandteile ab, bestimmt dieselben ihrem Gewicht und ihrer Zusammensetzung (Essigsäure + Holzgeist) nach unter gleichzeitiger Separierung der mit dem Holzessig übergegangenen leichten Teeröle, deren Gewicht gleichfalls festgestellt wird und deren Essigsäuregehalt am besten durch Titration mit alkoholischer Normalkalilösung zu ermitteln ist.

Die nach dem Übergehen des Holzessigs und der ebengeannten leichten Teeröle folgenden Mittel- und Schweröle werden, je nachdem sie im Wasser untersinken oder nicht, besonders aufgefangen und gewogen.

Man setzt die Destillation fort, bis das Pech die gewünschte Konsistenz hat, wo von man sich durch von Zeit zu Zeit zu ziehende Proben überzeugt.

Die auf dem Wasser schwimmenden Mittelöle und die im Wasser untersinkenden Teeröle werden für sich nochmals destilliert, um den in Lösung befindlichen Teer zu entfernen. Derselbe bleibt als Destillationsrückstand, während das Destillat frei von Teer ist.

Der sich dabei vom Destillat trennende Holzessig wird mit dem zuerst erhaltenen vereinigt und alsdann der Essigsäuregehalt der Öle durch Titration mit alkoholischen Kalilösungen bestimmt. Darauf entsäuert man die Teeröle mit Sodalösung, trennt die erhaltene Acetatlösung ab und extrahiert alsdann die Schweröle mit 6%iger Natronlauge, bis dieselbe keine Phenole mehr aufnimmt. Diese Extraktion führt man in einem Scheidetrichter aus.

Die nach der Extraktion verbleibenden Öle bestehen größtenteils aus Kohlenwasserstoffen, während die Natronlösung die gesamte Menge der phenolartigen Körper enthält. Die Natronlösung wird zur Ermittlung der Phenolmenge mit Mineralsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Phenole und das Kreosot mittels eines Scheidetrichters von der entstehenden Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösung abgetrennt, redestilliert und gewogen.

Auf diese Weise gelingt es, die technisch wichtigen Komponenten des Teeres in einer den praktischen Verhältnissen Rechnung tragenden Weise zu ermitteln, und zwar läßt dieser Analysengang die Ermittlung von

Essigsäure,
 Holzgeist,
 leichten Teerölen,
 Mittelölen,
 Schwerölen,
 Phenol- und Kreosotgehalt der Teeröle,
 Pech,
 Gase und Verluste

zu.

2. Untersuchung von Teerölen aus Laubholzteer.

Weiter oben wurde schon bemerkt, daß nur wenige Holzdestillationsanlagen die Herstellung von Kreosot betreiben.

Wenn dieses der Fall ist, so werden derartige Anlagen, um eine genügende Produktion erzielen zu können, genötigt sein, entsprechendes Rohmaterial von anderen Werken mit zu beziehen. In den allermeisten Fällen handelt es sich dann nicht um den Bezug von Buchenholzteer, welcher meistens das Rohmaterial für die Kreosotgewinnung darstellt, sondern um den Bezug von Teerölen, welche durch die Destillation des Teeres mittels freien Feuers erhalten sind.

Je nach der Ausführung dieser Destillation können die Öle, welche der Kreosotfabrikation als Rohmaterial dienen sollen, durchaus verschieden zusammengesetzt sein. Die Analyse erstreckt sich behufs Erhaltung von Vergleichsresultaten auf:

1. Siedepunktsbestimmung der Schweröle unter gleichzeitiger Bestimmung des als Destillationsrückstand verbleibenden Teergehaltes derselben;
2. Ermittlung des spez. Gewichtes des entteerten Destillates;
3. Prozentgehalt der zwischen 170 und 220° C. übergehenden, im Destillat enthaltenen Anteile;
4. Phenolgehalt des teerfreien Destillates, bestimmt durch Schütteln von 20 ccm Teeröl mit 40 ccm Natronlauge von 10 % in einem graduierten Zylinder, Absetzenlassen und Ablesen der Zunahme der Natronlösung.

Die Ermittlung dieser Werte genügt, um gute und schlechte Teeröle, bestimmt für die Kreosotfabrikation, voneinander unterscheiden zu können.

3. Nadelholzteer.

Während der Laubholzteer in den weitaus meisten Fällen entweder durch Verbrennen oder durch Destillation im eigenen Betriebe verwertet wird, bildet der Nadelholzteer einen großen Handelsartikel, und speziell sind es die russischen, schwedischen und finnischen Marken, welche im Handel hochgeschätzt sind.

Die Bewertung des Nadelholzteeres geschieht seitens der Kenner durch eine rein äußerliche Beurteilung durch das Auge und durch das

Ausstreichen einer Teerprobe auf einem Stück glatt gehobelten, möglichst weißen Holzes.

Je heller dabei die Streichprobe ausfällt, je klebriger der Anstrich ist, je schneller derselbe trocknet, und je weniger er an Wasser abgibt oder je weniger im Wasser gelöst wird, um so höher gilt der Wert des betreffenden Teeres. — Destillationsproben mit dem Nadelholzteer anzustellen, hat so gut wie gar keinen Zweck, da an denselben bestimmte Ansprüche in bezug auf das Vorhandensein von bestimmten Fraktionen überhaupt nicht gestellt werden.

Der gute Nadelholzteer soll einen harzigen Geruch besitzen. Er soll in dünnen Schichten das Licht in braungelber Farbe durchlassen und selbst von gleicher Farbe sein, wenn er auf Holz in dünner Schicht ausgestrichen wird. Dabei muß er schnell trocknen, nicht nachdunkeln und von genügender Dickflüssigkeit sein, um auf dem Holze zu haften, ohne aber dem Ausstreichen Schwierigkeiten in den Weg zu stellen.

Durch diese Forderung ergibt sich schon allein, daß der Nadelholzteer möglichst frei von beigemischem Holzessig sein muß.

Da der Betrieb den Nadelholzteer selten in der Form liefert, welche durch die obigen Ansprüche verlangt wird, so wird derselbe im Betriebe durch eine mittels Dampfheizung ausgeführte Entwässerung meist erst auf die entsprechende Konsistenz gebracht, und erstreckt sich im Betriebe die Prüfung von Nadelholzteer fast lediglich auf das Aussehen der Streichprobe, auf die Streichbarkeit selbst, die Trockenzeit, Deckkraft und Wasserwiderstandsfähigkeit.

4. Rohkienöl.

Die unter 2 erwähnten Teeröle des Laubholzteeres entsprechen ihrer Abstammung nach dem Kienöl des Nadelholzteeres.

Derselbe wird in den meisten Fällen, sobald es sich um industrielle Anlagen handelt, im eigenen Betriebe raffiniert. Dagegen bringen die in einer mehr landwirtschaftlichen Art und Weise betriebenen kleinen Anlagen der russischen, schwedischen, finnischen und polnischen Bauern das Kienöl meist so auf den Markt, wie es die primitive Einrichtung ihrer Öfen liefert. Dasselbe muß dann noch in besonderen Raffinerien auf das fertige Fabrikat verarbeitet werden.

Es ist einleuchtend, daß die auf so verschiedene Weise erzeugten Rohkienölsorten in ihrer Zusammensetzung ungemein schwanken.

Die wesentlichen Bestandteile des Rohkienöls sind:

Nadelholzteer,
die gesamte Menge der Terpene, Sesqui terpene usw.,
Kohlenwasserstoffe,
Essigsäure,
Holzgeistbestandteile und

alle übrigen Produkte, welche dem Kienöl seinen penetranten Geruch erteilen und welche auf Seite 310 näher erläutert sind.

Den Raffineur, welcher das Rohkienöl aufkauft, interessiert naturgemäß lediglich der Gehalt des Rohkienöls an Produkten, welche, herausgeschält aus den begleitenden Verunreinigungen, dem amerikanischen und echten Terpentinöl in bezug auf die physikalischen Konstanten desselben möglichst nahe kommen.

Die Untersuchung des Rohkienöls kann also nicht auf eine wissenschaftliche Basis gestellt sein, sondern die Untersuchungsmethode muß sich im großen und ganzen der späteren Aufarbeitungsmethode im Fabrikbetriebe anschließen, um so über die Menge des voraussichtlich zu erhaltenden Raffinates eine Orientierung zu bekommen.

Nach den Erfahrungen des Verfassers läßt sich die Wertbestimmung des Rohkienöls im Laboratorium am besten in der nachstehend beschriebenen Weise ausführen, und zwar unter Verwendung des nachstehend beschriebenen Apparates.

A stellt ein beliebiges Dampfentwicklungsgefäß dar, welches mit einem Druckrohr versehen ist.

B ist ein Kolben von 1500 ccm Inhalt, welcher 1 kg Rohmaterial aufnehmen kann, durch ein Ölbad erhitzt wird und dessen Kork 5 Durchbohrungen trägt. Ein Rohr geht von dem Dampfentwicklungsgefäß *A* bis auf den Boden von *B* und ist hier zu einer Spitze ausgezogen. Die zweite Durchbohrung dient für ein Sicherheitsrohr, die dritte verbindet Kolben *B* mit Kolben *C* und durch die vierte geht ein Thermometer fast bis auf den Boden von *B*. Die fünfte Durchbohrung dient dazu, um den Kolben *D* direkt mit einem Liebigschen Kühler *F* zu verbinden.

C und

D sind Kolben von 1000 ccm Inhalt, welche gleichfalls durch ein Ölbad beheizt werden und welche zur Aufnahme von 5%iger Natronlauge dienen.

E ist ein Liebigscher Kühler, welcher mit *D* verbunden ist.

Zur Ausführung der Kienöluntersuchung werden 1000 g Rohkienöl in den tarierten Kolben *B* eingefüllt und in die Kolben *C* und *D* je 300 ccm Natronlauge. Alsdann wird der Inhalt des Kolbens *A* zum Sieden erhitzt und ebenso die 3 Ölbad, in welchen die Kolben *B*, *C* und *D* stehen.

Das Ölbad *B* erhitzt man auf eine Temperatur von ca. 150—160° und alle bis zur Erreichung dieser Temperatur übergehenden Anteile passieren den Kühler *F* nach Öffnung des Quetschhahnes *b*, um alsdann in einer tarierten Vorlage aufgefangen zu werden.

Sobald bei der Ölbadtemperatur von 170° C., entsprechend einer Innentemperatur in *B* von 150° C. — nur diese ist maßgebend —, keine

Destillate mehr von *B* nach *F* übertreten, wird der Quetschhahn *b* geschlossen und nun von *A* aus durch Schließen des Quetschhahnes *a* und Öffnen des Quetschhahnes *c* direkter Dampf nach *B* eingeführt.

Man hält nun die Temperatur durch entsprechende Heizung der Ölbäder in *B*, *C* und *D* so hoch, daß eine Kondensation der Wasserdämpfe nicht eintreten kann und daß *C* und *D* sich ungefähr auf konstantem Niveau erhalten. Die Destillate, welche von dem Kühler *E* kondensiert werden, gelangen in kalibrierte Meßzylinder, und zwar werden bei der angewandten Menge ca. 6 Fraktionen à 150 g Destillat aufgefangen. Sobald ein Meßzylinder ungefähr diese Ölmenge enthält, wird das Wasser abgezogen und das nun verbleibende Destillat dem Gewicht nach bestimmt.

Die Destillation wird fortgesetzt, bis das Destillat, welches aus *E* ausfließt, nur noch einzelne Tropfen von Ölen mit sich bringt.

Alsdann wird der in *B* verbliebene Destillationsrückstand (-Teer) gewogen und dadurch der Teergehalt des Rohkienöls gefunden. Die einzelnen Destillate werden gleichfalls ihrem Gewichte nach bestimmt, und aus der Gesamtmenge dieser Gewichte plus dem in *B* verbliebenen Gewichte des Teeres berechnen sich die Rektifikationsverluste (Phenole, Aldehyde, flüchtige Säuren usw.).

Von den einzelnen Fraktionen, auch den aus Kühler *F* erhaltenen, wird das spez. Gewicht und ferner der Siedepunkt ermittelt. Die erhaltenen Zahlen lassen dann ohne weiteres einen genügend sicheren Schluß auf die bei der Raffinierung im großen Maßstabe zu erwartenden Ausbeuten an raffiniertem Kienöl vom Siedepunkte des Terpentinöles (ca. 155 bis 180° C.) zu und geben auch einen Aufschluß über die leicht siedenden Mengen Destillat vom Siedepunkt unter 150° C., sowie über die Fabrikate, welche als zweite Sorte Kienöl anzusprechen sind und die über 180° C. sieden.

Handelt es sich um die Ermittlung von Vergleichszahlen schon raffinierter Kienölestillate, so ermittelt man gewöhnlich:

1. den Verdampfungsrückstand, bestimmt im Wasserbade;
2. das spez. Gewicht;
3. den Siedepunkt, speziell unter Berücksichtigung der vor 150° C. und der über 180° C. übergehenden Anteile;
4. die Farbe und den Geruch;
5. die optische Drehung.

Die in obiger Weise ausgeführte Prüfung von rohem Kienöl gibt naturgemäß noch keine fertigen Produkte, denn die Destillate sind wohl frei von Phenolen, von flüchtigen Säuren und der größten Menge der Aldehyde — aber ihr Geruch ist trotzdem noch nicht einwandfrei.

Die Geruchfreiheit erhalten die Destillate erst nach der nochmaligen chemischen Behandlung und einer sorgfältig ausgeführten Rektifikation in Kolonnenapparaten.

Immerhin geben die bei der vorher beschriebenen Dampfdestillation erhaltenen Zahlen für die drei Fraktionen,

	vom Siedepunkt unterhalb	150—155° C.,
„	„	zwischen 150—180° C.,
„	„	über 180° C..

wertvolle Vergleichszahlen.

William C. Geer (The analysis of Turpentine by fractional distillation with steam, U. S. Department of Agriculture, Forest-Service-Circular 152, Washington, Government printing office) beschreibt eine Methode zur fraktionierten Destillation von Terpentinöl bzw. Kienöl mit Hilfe eines in Glas konstruierten, den Kolonnenapparaten nachgebildeten Apparates, der auf Grund der beigegebenen graphischen Tabellen eine gute Trennung der Kienölkomponenten bewirkt.

Verfasser hat die oben erläuterte Dampfdestillation aber schon vor vielen Jahren zur Begutachtung von Kienölsorten angewandt.

Wenn auch die in der Technik gebräuchlichen Raffiniermethoden für Rohkienöl Destillate erhalten lassen, die von wasserheller Farbe sind, deren Geruch durchaus angenehm und mild ist, die keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen, die in bezug auf Siedepunkt, spez. Gewicht und optische Drehung dem durch eine Dampfdestillation von Terpentin (d. h. dem freiwillig aus den Bäumen ausfließenden Gemisch von Harz und Terpentinöl) erhaltenen Terpentinöl gleichen, so ist doch immer noch ein Unterschied zwischen diesem „echten Terpentinöl“ und demjenigen, welches durch die trockene Destillation von harzreichem Koniferenholz erhältlich ist.

Um einen Maßstab über den Raffinationsgrad von Kienölestillaten zu haben, sind nachstehend die Ansprüche zusammengestellt, welche das Bureau of supplies and accounts, Navy Department, U. S., an echtes Terpentinöl stellt:

1. Das Terpentinöl muß ein sachgemäß hergestelltes Destillat aus geeigneten Pechkiefernarten sein und darf nicht mit irgend welchen anderen Stoffen vermischt sein. Es soll rein, klar, von süßem Geruch und wasserhell sein.

2. Ein einzelner auf weißes Papier gebrachter Tropfen muß bei einer Temperatur von 20° C. vollständig verdampfen und darf keinen Flecken hinterlassen.

3. Das spez. Gewicht darf bei 15° C. nicht weniger als 0,862 und nicht über 0,872 betragen.

4. Wird das Terpentinöl der Destillation unterworfen, so sollten nicht weniger als 95 % zwischen den Temperaturgrenzen von 153° und 165° C. überdestillieren und der Rückstand darf nichts weiter als die schweren Bestandteile reinen Terpentinöles aufweisen.

5. Wird eine bestimmte Menge des Terpentinöles bei Wasserbadtemperatur in einer offenen Schale verdampft und verbleiben dabei mehr

als 2 % der ursprünglichen Terpentinölmenge als Rückstand, so bildet dies einen Grund zur Zurückweisung.

6. Entflammungspunkt. Ein offener Probetiegel wird bis zu 6,4 mm unter seinem oberen Rande mit Terpentinöl angefüllt, das irgend einem beliebigen der gelieferten Behälter entnommen werden kann. Der auf diese Weise gefüllte Tiegel wird auf Wasser, das sich in einer Metallschale befindet, zum Schwimmen gebracht. Das Wasser wird dann allmählich, aber gleichförmig angeheizt und dabei die Temperatur — beginnend mit 15° C. — in jeder Minute um je 2° F. gesteigert. Der Zündfaden sollte aus feinem Leinen- oder Baumwollfaden (der mit einer gleichförmigen Flamme brennt) bestehen und nicht mit irgendwelchen Stoffen getränkt sein. Sobald die Temperatur von 38° C. erreicht ist, bringt man bei jeder Steigerung um 1° F. den angezündeten Faden in wagerechte Richtung und in gleiche Höhe mit dem Rande des Probiertiegels über die Oberfläche des Terpentinöles. Die Temperatur wird ermittelt, indem man das Thermometer in das im Tiegel enthaltene Terpentinöl so weit einführt, daß die Quecksilberkugel vollständig bedeckt wird. Das Terpentinöl darf sich nicht unter 41° entzünden.

7. Schwefelsäureprüfung. In einen 30 ccm fassenden Zylinder mit Zehnteileinteilung und Glasstopfen werden 6 ccm des zu prüfenden Terpentinöles gegeben und darauf bis zum obersten Teilstrich mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

Man kühlt darauf ab, verschließt den Zylinder und mischt den Inhalt durch Schütteln gut durch, wobei man, wenn es nötig ist, mit Wasser kühlt. Dann wird der Zylinder bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von nicht weniger als einer halben Stunde der Ruhe überlassen und dann die Menge des ungelösten Öles abgelesen. Bleiben mehr als 6 % der Ware in der Säure ungelöst, so ist dies ein Grund zur Zurückweisung.

Je mehr ein raffiniertes Kienöl den Ansprüchen dieser Prüfung genügt — um so höher ist sein Reinigungsgrad, um so mehr kommt der dafür gezahlte Preis dem des für echtes Terpentinöl angelegten nahe.

r) Untersuchung der Holzkohle.

Im allgemeinen begnügt man sich damit, die Güte der Holzkohle nach ihren äußeren Eigenschaften, welche schon auf Seite 63 charakterisiert sind, zu beurteilen, zumal wenn die Kohle für den Kleingewerbebetrieb bestimmt ist, wie dies die Regel ist.

Dient die Kohle, wie in den Ländern des Südens, mehr für häusliche Zwecke, zum Heizen in der Küche, zum Bügeln usw., so kommt es in erster Linie darauf an, daß dieselbe völlig geruchfrei verbrennt. Außer der Prüfung mittels des Auges unterwirft man die diesen Zwecken dienende Holzkohle auch einem Verbrennungsversuche auf ihre Geruchlosigkeit, in-

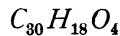
dem man ein Durchschnittsmuster auf eine perforierte Pfanne, welche auf einem Dreifuß steht, gibt, die Kohle entzündet und zum Brennen bringt. Dabei muß die Kohle ohne zu versprühen und ohne Geruch zu entwickeln verbrennen.

Das geruchlose Verbrennen der Holzkohle, der Klang derselben, ihr Färbevermögen, das Haften kleiner Stücke an der Zange sind schnelle Prüfungsmittel für eine gute Holzkohle.

Ganz anders betrachtet der Hüttenmann die Qualitätseigenschaften der Holzkohle. Für ihn kommt es in erster Linie darauf an, daß der Kohlenstoffgehalt der Holzkohle ein möglichst hoher ist, und daß dieselbe, damit zusammenhängend, möglichst wenig Wasser enthält.

Hüttenleute prüfen deshalb die Holzkohle ganz in derselben Weise, wie man überhaupt den Heizwert von Brennmaterialien bestimmt, nämlich auf dem Wege der Elementaranalyse. Die Ausführung derselben und ebenso die Untersuchung von Holzkohle mittels des Kalorimeters müssen als bekannt vorausgesetzt werden.

Früher wurde schon unter dem Kapitel Holzkohle darauf aufmerksam gemacht, daß dieselbe (siehe die Untersuchungen von Peter Klason, Gustav von Heidenstamm und Ernst Norlin, Zeitschrift für angewandte Chemie 1909, Heft 25, S. 1205), sofern sie bei einer bestimmten Temperatur erzeugt worden ist, eine fast konstante chemische Zusammensetzung zeigt, wie dieses aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht und wie solche durch die Formel



charakterisiert ist.

Ursprung	Kohlen-	Wasser-	Sauer-	Asche	Ausbeute: Holzkohle aus trockenem Holz
	stoff	stoff	stoff		
	%	%	%	%	
Holzkohle $C_{30}H_{18}O_4$. . .	81,5	4,1	14,1	—	—
Carboofen	79,0	4,5	15,4	1,1	—
„	82,1	4,1	13,0	0,8	—
„	81,2	4,1	13,7	1,0	—
„	80,9	4,4	13,7	1,0	—
„	80,8	4,1	14,2	0,9	43,5
Rohrofen	79,5	4,5	15,0	1,0	42,4
Gründalofen	81,5	4,1	13,4	1,0	—
Zellulose, Fichte . . .	81,32	4,23	14,45	—	34,86
„ Kiefer	81,69	3,64	14,07	—	36,93
„ Baumwolle	81,79	3,89	14,32	—	38,82
„ Birke	83,7	4,3	12,0	—	33,39
„ Buche	83,1	4,1	12,8	—	32,91

Diese Zusammensetzung ist nur maßgebend für eine ganz bestimmte Erzeugungstemperatur der Holzkohle und bezieht sich auf eine Endtemperatur von ca. 400°.

Erhitzt man die bei 400° erzeugte Holzkohle weiter, z. B. auf 500° 600° usw., so entweichen immer noch flüchtige Bestandteile, woraus hervorgeht, daß man zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der Holzkohle, hergestellt in normalen Verkohlungsapparaten, die Temperatur nicht höher als 400° anwenden darf.

Neben dem Kohlenstoffgehalt oder überhaupt der elementaren Zusammensetzung der Holzkohle und dem Aschegehalt, sowie einzelner Aschebestandteile interessiert den Hüttenmann naturgemäß auch die in einem gegebenen Volumen stückiger Holzkohle enthaltene Kohlenstoffmenge.

Holzkohle von kleinem Schüttgewicht bringt dem Hüttenmann naturgemäß viel weniger Kohlenstoffeinheiten in das Volumen des Hochofens hinein als eine Holzkohle, deren Schüttgewicht ein höheres ist. Unter Schüttgewicht ist das Gewicht von 1 cbm Holzkohle von normaler Größe verstanden.

Das spez. Gewicht der Holzkohlenmasse, ohne jedwede Lufträume, also der gepulverten Holzkohle an sich, ist nach Juon, Stahl und Eisen 771, für fast alle Holzkohlenarten die gleiche. Ganz anders verhält sich aber das spez. Gewicht einzelner Holzkohlenstücke, also der Holzkohlenmasse inkl. der durch die Struktur bedingten Hohlräume. Während z. B. das spez. Gewicht der pulverförmigen, luftfreien Holzkohle

von Tannenkohle =	1,38,
„ Fichtenkohle =	1,40
„ Birkenkohle =	1,46

ist, beträgt das spez. Gewicht, bezogen auf Stücke (Würfel), mit den durch die Struktur bedingten Lufträumen

für Tannenkohle =	0,215,
„ Fichtenkohle =	0,270,
„ Birkenkohle =	0,400.

Noch anders gestaltet sich das spez. Gewicht, wenn selbiges auf das Schüttvolumen bezogen ist, und es ergibt sich, daß

1 cbm Tannenkohle =	131 kg.
1 „ Fichtenkohle =	148 „
1 „ Birkenkohle =	190 „

wiegt.

Dieses Schüttvolumen läßt sich natürlich nicht immer einwandfrei bestimmen, dagegen hat man es stets in der Hand, das spez. Gewicht eines einzelnen Kohlenwürfels festzustellen.

Man verfährt nach Juon in der Weise, daß man aus dem zu untersuchenden Stücke Holzkohle einen Würfel ausschneidet und jede Seite desselben mit Paraffin gut überzieht. Der so präparierte Würfel wird

alsdann hydrostatisch gewogen, wobei selbstverständlich vorausgesetzt ist, daß derselbe auch schon vor dem Überziehen mit Paraffin seinem Gewichte nach bestimmt ist. Der Fehler, welcher durch das etwas andere spez. Gewicht des Paraffins entsteht, ist nicht bedeutend. Jedenfalls hat diese Methode nach den Angaben von Juon fast dasselbe Resultat ergeben, als spez. Gewichtsbestimmungen ausgeführt auf rein wissenschaftlicher Basis, welche eine bedeutende Komplikation der Analyse mit sich bringen.

Aus der Ermittlung des spez. Gewichtes eines Holzkohlenwürfels, aus der Elementar-Analyse, dem Aschegehalt und aus der mechanischen Widerstandsfähigkeit bei Zerdrückungsversuchen kann der Hüttenmann die Qualität einer Holzkohle sicher beurteilen.

Außer dem spez. Gewicht, außer der Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes, des Aschegehaltes und der mechanischen Widerstandsfähigkeit beim Zerdrücken interessiert sehr häufig auch der Wassergehalt der Holzkohle und der Gehalt an Entgasungsprodukten, sowie der Aschegehalt.

Den Wassergehalt bestimmt man durch Trocknen einer gewogenen Menge Holzkohlenpulver bei 120° und die Entgasungsverluste durch Erhitzen auf ca. 400° C. Diese Temperatur wird am besten durch ein Luftbad erzielt, welches durch ein gewöhnliches oder elektrisches Pyrometer kontrolliert werden kann.

Bis zu dieser Temperatur dürfen wesentliche Verluste nicht eintreten, da sonst der Beweis gegeben ist, daß die Holzkohle unterhalb der normalen Endtemperatur erzeugt worden ist, so daß auch vermutlich ihr Kohlenstoffgehalt nicht der richtige ist. Normale Kohle verliert hierbei, abgesehen vom Wassergehalt, nicht mehr wie höchstens 5 %.

Anhang.

Verzeichnis der Patente über Holzverkohlung, Essigsäure, Aceton, Holzgeist (Methylalkohol) und Kienöl (Terpentinöl).

Zusammengestellt vom Patentanwalt Hermann Neuendorf, Berlin.

Deutschland.

- Nr. 401 (Kl. 12). 6. September 1877. Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial. Dr. phil. G. Scheffer.
- Nr. 12432 (Kl. 10). 26. Juni 1880. Destillationsapparat für feste Materialien mit mechanischer Beschickung, getrennten Destillations- und Entleerräumen und kontinuierlichem Betrieb. F. Lürmann in Osnabrück.
- Nr. 13165 (Kl. 6). 18. Juli 1880. Darstellung von Essigsäure. A. Wünsche in Egel.
- Nr. 14909 (Kl. 6). 18. Januar 1881. Neuerungen an Apparaten zur Herstellung von Essig. O. F. Boomer und H. R. Randall in Brooklyn. Amerika.
- Nr. 15906 (Kl. 6). 20. April 1881. Neuerungen in der Essigfabrikation. C. Hüttmann in Berlin.
- Nr. 16961 (Kl. 10). 5. Juni 1881. Neuerungen an Öfen zur Verkohlung von Holz, Torf und Lignit. Octavio Graf zur Lippe in Villa Frisdegg, Österreich.
- Nr. 17946 (Kl. 6). 26. Oktober 1881. Verfahren, Essig durch Verdunstung mittels Chlorcalcium zu konzentrieren. Gebrüder Buck in Lübeck.
- Nr. 20028 (Kl. 29). 31. Dezember 1881. Verfahren und Einrichtung zum Verkohlen von Pflanzenstoffen in Wollen, Abfällen, Lumpen u. dergl. A. Kreusch & Emonds in Dolhain b. Verviers, Belgien.
- Nr. 22163 (Kl. 12). 1. August 1882. Apparat zur Gewinnung von Produkten durch trockene Destillation fester Substanzen. H. Wurtz in Neuyork. V. St. A.
- Nr. 47093 (Kl. 12). 28. Januar 1868. Verfahren zur Darstellung einer zur Kälteerzeugung dienenden Doppelverbindung von Aceton mit schwefliger Säure. Dr. phil. P. Bößneck in Leipzig-Lindenau.
- Nr. 48372 (Kl. 10). 18. November 1888. Verfahren zur Herstellung einer wasserstoffreichen Holzkohle. O. Bowen in London, A. S. Tomkins in Holmwood, Caterham, England, und J. Cobeldick in London, St. Pirans, Stockwell Road.
- Nr. 48549 (Kl. 12). 25. Januar 1889. Verfahren zur Abscheidung von Essigsäure und essigsäuren Salzen mittels Chlormagnesium. Dr. Chr. Heinzerling in Biedenkopf.

- Nr. 50338 (Kl. 10). 19. April 1889 Transportabler Verkohlungsapparat. Joh. Black, zu Bahnhof Brilon.
- Nr. 51518 (Kl. 10). 18. Juni 1889. Neuerung an Verkohlungsanlagen. Fr. Brunck in Dortmund.
- Nr. 51713 (Kl. 12). 3. September 1889. Apparat zur Rektifikation und Destillation von Essigsäure. Dr. J. Werber in Braunschweig, Maschstr. 27.
- Nr. 52275 (Kl. 10). 5. September 1889. Apparat zur ununterbrochenen Verkohlung von Holz- und Lederabfällen.
- Nr. 53617 (Kl. 10). 5. Januar 1890. Ofen zum kontinuierlichen Verkohlen. H. Ekelund in Jönköping.
- Nr. 53776 (Kl. 10). 12. September 1889. Verfahren und Apparat zur Darstellung harter Schwarzkohle unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten. L. Zwilling in Wien II.
- Nr. 58808 (Kl. 10). 27. Januar 1891. Verfahren zur Gewinnung von Holzgeist, Holzessig usw. bei der Meilerverkohlung. A. Huckendick in Neheim und F. W. Lefelmann in Aue b. Berleburg i. W.
- Nr. 60520 (Kl. 12). 16. Juni 1891. Apparat zur Verwertung der bei der Verkohlung des Holzes entwickelten Gase. F. W. Lefelmann in Berleburg i. W.
- Nr. 61532 (Kl. 10). 5. April 1891. Verkohlungsöfen für kontinuierlichen Betrieb. E. Stauber in Hamburg.
- Nr. 61754 (Kl. 12). 26. Juli 1891. Verfahren zur Erzeugung hochprozentiger Essigsäure. L. Rohrmann in Krauschwitz b. Muskau.
- Nr. 64627 (Kl. 6). 5. Mai 1896. Verfahren zum Denaturieren von Spiritus mittels Acetonöle. J. E. Lang in Bern.
- Nr. 65447 (Kl. 12). 31. Januar 1891. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. J. F. Bergmann in Neheim a. Ruhr.
- Nr. 66761 (Kl. 12). 22. Juli 1892. Verfahren zur Erzeugung hochprozentiger Essigsäure. L. Rohrmann in Krauschwitz b. Muskau, O.-L. (Zusatz zum Pat. Nr. 61754.)
- Nr. 67099 (Kl. 10). 24. Mai 1892. Verkohlungsöfen. Dr. J. Leschhorn in Pluder, Post Guttenberg, O.-Schl.
- Nr. 67189 (Kl. 10). 17. Juni 1892. Schachtofen zum kontinuierlichen Verkoken. E. Stauber in Hamburg, Rutschbahn 38.
- Nr. 74511 (Kl. 10). 5. August 1892. Verfahren zur Herstellung von Briquets aus Sägespänen. W. Heimsoth in Hannover, Dietrichstr. 30.
- Nr. 77638 (Kl. 10). 30. Dezember 1893. Vorrichtung zum Trocknen, Verkohlen und Abkühlen von Kohlenpulver, Torf, Sägespänen oder dergl. im ununterbrochenen Betrieb. N. K. H. Ekelund in Jönköping, Schweden.
- Nr. 78312 (Kl. 10). 1. November 1892. Vorrichtung zum Verkohlen von Torf, Sägespänen u. dergl. R. Linder in St. Petersburg und R. Haig, Paislay, Schottland.
- Nr. 78861 (Kl. 12). 15. April 1894. Verfahren zur Reinigung von Rohanthracen mittels Aceton. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.
- Nr. 79184 (Kl. 10). 12. Mai 1894. Verkohlungsöfen. (Zusatz zum Pat. 69099.) Chem. Fabrik Pluder, G. m. b. H. Pluder, Kr. Lublinitz.

- Nr. 80624 (Kl. 12). 1. März 1893. Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. (Zusatz zum Pat. 65447.)
- Nr. 81914 (Kl. 12). 12. Juli 1894. Verfahren zur Darstellung von Aceton. A. Bauschlicher in Zbirow, Böhmen.
- Nr. 83439 (Klasse 12). 12. Juli 1894. Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen. Dr. R. Jürgensen & A. Bauschlicher in Prag.
- Nr. 86813 (Kl. 12). 13. Dezember 1894. Verfahren, das Trocknen, Rösten und Zersetzen des holzessigsäuren Kalkes zu erleichtern. J. Black in Holzminden.
- Nr. 86143 (Kl. 10). 24. Februar 1895. Verfahren zur Verwertung des Kalkschlammes der Holzessigfabriken. J. Black & E. Leinhaas in Freiberg i. S.
- Nr. 88014 (Kl. 12). Verfahren zur Destillation von Holzkleie und Holzabfällen. (2. Zusatz zum Pat. 65447.) Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel.
- Nr. 89120 (Kl. 12). 28. Januar 1896. Verfahren zur Destillation von Holz. A. Schmidt in Kassel.
- Nr. 90801 (Kl. 10). 13. Mai 1896. Verfahren zur Gewinnung fester Holzkohlenbriketts aus Sägespänen, Holzabfällen u. dergl. S. Katz in Hamburg.
- Nr. 92418 (Kl. 12). 29. November 1894. Verfahren zur Herstellung reiner Essigsäure. Stephan, Hoffmann & Co., Berlin, Neu-Köln a. W. (Besteht noch.) (Vakuumverfahren Dr. R. v. d. Linde.)
- Nr. 94497 (Kl. 12). 16. August 1896. Verfahren zur Darstellung von neutralen Blei- u. Kupfer- u. dergl. Acetaten unter Verwendung von komprimiertem Sauerstoff. A. Schmidt in Kassel.
- Nr. 96763 (Kl. 12). 23. Mai 1896. Destillationsverfahren für Sägemehl und Teer. Heinrich Propfe, Mannheim.
- Nr. 96764 (Kl. 12). 3. Dezember 1896. Verfahren zur Reinigung teerige Produkte enthaltender Bleiacetatlösung. A. Schmidt in Kassel.
- Nr. 99225 (Kl. 12). 29. Dezember 1897. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Essigsäure. Graf H. Plater-Syberg in Paris.
- Nr. 99255 (Kl. 12). 1. April 1897. Verfahren zur Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holzteerölen. Kestner & Cie., Bellevue b. Giromagny, Frankreich.
- Nr. 99683 (Kl. 10). 10. Dezember 1897. Vorrichtung zum Trocknen und Verkohlen von Holz, Torf usw. Dr. H. Fischer in Dresden-Plauen.
- Nr. 100414 (Kl. 10). 3. April 1897. Verfahren zur Verkohlung von Holz oder Holzabfällen, Torf u. dergl. W. A. G. von Heidenstam, Skónvik, Schweden.
- Nr. 101588 (Kl. 12). 7. Dezember 1897. Verfahren zur trocknen Destillation. Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel.
- Nr. 102957 (Kl. 12). 7. September 1897. Verfahren und Apparat zur Gewinnung flüssiger Destillationsprodukte aus Holz und Holzabfällen bei ununterbrochenem Betriebe und ohne Aufwand von Brennstoff. J. Bach in Riga, Ecke gr. Sand- und Jakobstr.
- Nr. 103508 (Kl. 10). 13. August 1898. Verkohlungsöfen. L. Wechselmann, Kattowitz, O.-Schl.

- Nr. 103724 (Kl. 10). 1. November 1898. Bodenverschluß für stehende Retorten zur Verkohlung von Torf, Holz u. dergl. Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Kassel.
- Nr. 103922 (Kl. 10). 15. März 1898. Vorrichtung zur Herstellung fester Kohle aus Holz, Holzabfällen, Torf u. dergl. durch Verkohlen unter gleichbleibendem Druck. W. A. G. von Heidenstam in Stockholm.
- Nr. 106714 (Kl. 12). 28. Juli 1898. Apparat zum ununterbrochenen Trocknen, Destillieren und Abkühlen von schlammigen, pulver- und stückförmigen Stoffen. C. Knopf und E. Westphal, Stellingen.
- Nr. 106960 (Kl. 10). 21. Januar 1899. Retortenofen mit Zugumkehrung, insbesondere zur Verkohlung von Holz u. dergl. B. Osann, Konkordiahütte.
- Nr. 107094 (Kl. 12). 16. Juli 1898. Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig. Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Kassel.
- Nr. 107224 (Kl. 12). 26. September 1898. Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holz sägemehl. P. Schneider in Düsseldorf.
- Nr. 109014 (Kl. 12). 11. Dezember 1898. Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan. Dr. G. Glock, Berlin.
- Nr. 11987 (Kl. 12). 22. Oktober 1896. Verfahren zur trockenen Destillation des Holzes. Dr. Franz Schmidt, Bergdorf b. Hamburg.
- Nr. 13276 (Kl. 12). 6. Oktober 1896. Verfahren zur trockenen Destillation von Holz u. dergl. Robert Meyer, Breslau.
- Nr. 111283 (Kl. 10). 13. August 1898. Rotierende Retorte. Eduard Larsen, Kopenhagen.
- Nr. 112932 (Kl. 10). 18. Juli 1899. Verfahren nebst Ofen zum Verkohlen bzw. Verkoken von Holz, Torf usw. in ununterbrochenem Arbeitsgang. G. Gröndal, Pittkäranta, Finnland.
- Nr. 114551 (Kl. 10). 3. Februar 1900. Verfahren und Vorrichtung zum Verkohlen von Holz, Torf u. dergl. unter gleichmäßigem, regelbarem Druck. W. A. G. von Heidenstam, Skönvik, Schweden.
- Nr. 112178 (Kl. 12). 8. September 1899. Rotierende Retorte mit Wellblechmantel. Chemisches Institut und Chemisch-Technische Versuchsanstalt von Dr. Willy Saulmann, Berlin, Königin-Augustastr. 41.
- Nr. 112398 (Kl. 12). 8. September 1899. Rotierende Retorte mit Wellblechmantel. Chemisches Institut und Chemisch-Technische Versuchsanstalt von Dr. Willy Saulmann, Berlin, Königin-Augustastr. 41.
- Nr. 112932 (Kl. 10). 18. Juli 1899. Verfahren nebst Ofen zum Verkohlen bzw. Verkoken von Holz, Torf u. dergl. in ununterbrochenem Arbeitsgange. G. Gröndal, Pittkäranta, Finnland.
- Nr. 113024 (Kl. 12). 27. Mai 1899. Rotierende Retorte zur trockenen Destillation von Holz, Torf, Kohle u. dergl. E. Larsen, Kopenhagen.
- Nr. 114196 (Kl. 12). 6. Juni 1899. Verfahren zur Gewinnung von Aceton. J. L. Hawliczek, Liverpool.
- Nr. 114551 (Kl. 10). 3. Februar 1900. Verfahren und Vorrichtung zum Verkohlen von Holz, Torf, Kohle u. dergl. unter gleichmäßigem, regelbarem Druck. W. A. G. von Heidenstam.

- Nr. 114637 (Kl. 12). 23. Juli 1898. Verfahren zur trocknen Destillation von Holz und verwandten Materialien. C. Weyland, Berlin, Kleiststr. 36.
- Nr. 115254 (Kl. 12). 22. Februar 1899. Verfahren zur trocknen Destillation von zerkleinertem Torf, Holz u. dergl. R. Bock, Magdeburg, Auguststr. 18.
- Nr. 116468 (Kl. 12). 8. Oktober 1898. Von innen nach außen beheizte Retorte für die Trockendestillation von Sägemehl u. dergl. H. Spurrier, Montreal.
- Nr. 117539 (Kl. 12). 8. März 1898. Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Essigsäure aus Holzkalk. Chemische Fabrik Renania, Aachen.
- Nr. 118608 (Kl. 12). 13. Dezember 1899. Verfahren zur Darstellung von Essigsäure. Dr. P. Bößneck, Glauchau i. S.
- Nr. 122853 (Kl. 12). Verfahren zur trocknen Destillation des Holzes. Dr. L. Wenghöffer, Berlin, Friedrichstr. 115.
- Nr. 124233 (Kl. 12). 10. Juni 1900. Verfahren zur Entfernung der empyreumatischen Verunreinigungen aus roher Essigsäure. J. Behrens, Bremen, Richtweg 18.
- Nr. 127668 (Kl. 12). 20. Juli 1900. Verfahren zur Gewinnung konzentrierter reiner Essigsäure. Dr. Rolof Jürgensen & August Bauschlicher, Prag.
- Nr. 132679 (Kl. 12). 3. Januar 1902. Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holz sägemehl. (Zusatz zum Pat. 107224.) Peter Schneider, Krefeld.
- Nr. 132679 (Kl. 12r). 3. Januar 1902. Maschine zur Gewinnung von Essiggeist aus Holz sägemehl. (Zusatz zum Pat. 107224.) Peter Schneider, Krefeld.
- Nr. 134977 (Kl. 12o). 9. November 1900. Apparat zur Herstellung von Aceton aus essigsäuren Salzen. Fa. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz.
- Nr. 137100 (Kl. 12o). 28. März 1902. Verfahren zur Darstellung gemischter Anhydride aus Salpetersäure und Essigsäure oder deren höheren Homologen. Amé Pictet, Genf.
- Nr. 137354 (Kl. 10a). 23. April 1901. Vorrichtung zum Verkohlen von Holzabfällen usw. in Rohren. Otto Haltenhoff, Hannover, Sallstr. 12.
- Nr. 140220 (Kl. 6e). 14. Februar 1902. Verfahren zur Darstellung von Essigsprit aus Gärungsessig. (Zusatz zum Pat. 130439.) Dr. Gustav Glock, Nagy-Bocsko, Ungarn.
- Nr. 130439 (Kl. 12r). 20. Juli 1901. Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus rohem Holzessig. Dr. Gustav Glock, Berlin, Gleditschstr. 23.
- Nr. 141343 (Kl. 10b). 19. April 1901. Verfahren zur Herstellung poröser verkokter Holzkohlenbriketts. Deutsche Glühstoff-Gesellschaft m. b. H., Dresden.
- Nr. 142457 (Kl. 10a). 12. September 1900. Liegende Retorte, insbesondere zur Verkohlung von Holz. Berliner Holzkomtoir, Charlottenburg.
- Nr. 144148 (Kl. 10). 5. Dezember 1900. Verfahren zur Abkühlung des Destillationsproduktes mittels vorzuwärmender Destillationsgase. Moses Waisbein, St. Petersburg.
- Nr. 144328 (Kl. 12o). 10. April 1902. Verfahren zur Darstellung von Aceton aus Acetaten. Dr. L. Wenghöffer, Berlin, Friedrichstr. 115.
- Nr. 144946 (Kl. 10a). 29. April 1902. Vorrichtung zum Verkohlen von Holzabfällen. Torf oder dergl. Otto Haltenhoff, Hannover. Gr. Packhofstraße 22.

- Nr. 146103 (Kl. 12r). 20. Juni 1902. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd. Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens, Bremen.
- Nr. 154124 (Kl. 12o). 19. Februar 1903. Verfahren zum Wiedergewinnen von Aceton aus einem Gemisch mit Luft. Robert Robertson und William Rintoul, Oxford Villas, Waltham Abbay.
- Nr. 156952 (Kl. 10). 9. April 1904. Laufrollenantrieb für drehbare Retorten zur Verkohlung von Holz u. dergl. Wilhelm Hilgers, Friedenau bei Berlin und Dr. J. Sartig, Berlin.
- Nr. 160348 (Kl. 12o). 30. April 1904. Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen, basischen Aluminiumacetats durch Erhitzen von Aluminiumacetatlösungen. Dr. Rudolf Reiß, Charlottenburg, Knesebeckstr. 27.
- Nr. 163446 (Kl. 12r). 18. Juni 1903. Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M.
- Nr. 164124 (Kl. 10). 4. April 1903. Ofen zum ununterbrochenen Verkohlen und Trockendestillieren. Anders Conrad Mark, Gotenburg.
- Nr. 165611 (Kl. 10a). 1. Juni 1904. Verfahren, die Destillation feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, durch Wärmeaustausch zwischen den gasförmigen Zu- und Abgängen des Destillationsofens und des diesem vorgeschalteten Trockenraumes wirtschaftlich zu gestalten. Asmus Jabs, Moskau.
- Nr. 166360 (Kl. 12o). 11. August 1904. Verfahren zur Darstellung von reinem hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe. Dr. Josef Farkas, Szomalány, Ungarn.
- Nr. 170533 (Kl. 12o). 22. September 1903. Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen. Dr. J. Becker, Frankfurt a. M., Gutleutstr. 204.
- Nr. 172677 (Kl. 10a). 10. September 1905. Schachtofen zum Verkohlen von Torf, Holz u. dergl. mit Überleitung der entwickelten Gase in die Feuerung. Michael von Hatten, Memitten bei Wormditt.
- Nr. 172931 (Kl. 12o). 5. Oktober 1904. Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässriger, event. salzhaltiger Essigsäure. Dr. Leo Marckwald, Bitterfeld.
- Nr. 173521 (Kl. 10a). 12. Juni 1904. Verfahren zur Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze, Charlottenburg, Salzufer 8.
- Nr. 173237 (Kl. 10a). 20. Januar 1905. Ein- oder mehrkammeriger Ofen zur Verkohlung von Holz, Torf u. dergl. Carl Jakob Rudolf Müller, Sundryberg, Schweden.
- Nr. 182818 (Kl. 10b). 25. Februar 1905. Verfahren zum Brikettieren von Kohlenklein, Torf, Holzabfall und anderen brennbaren Stoffen, wobei innerhalb der zu formenden Masse aus flüssig eingebrachten Zusätzen bindefähige Ausscheidungen erzeugt werden. Dr. Karl Mann, Zürich.
- Nr. 183108 (Kl. 10b). 18. Februar 1906. Verfahren zur Herstellung fester, harter Briketts aus stückigen oder pulvrigen Stoffen. wie Erzen, Gemischen

- von Erzen und Koksgrus, Anthrazit, Stein- oder Holzkohle u. dergl., wobei das Brikettgut mit Kalkhydrat vermischt und feucht mit Kohlensäure unter Druck behandelt wird. Ludwig Weiß, Budapest.
- Nr. 183139 (Kl. 6b). 27. Juli 1905. Verfahren zur Herstellung und Benutzung von Denaturierungsmitteln für Spiritus aus Rückständen der Destillation von Holz zwecks Leuchtgasgewinnung. Paul Ljubimoff & Friedrich Engel, Moskau.
- Nr. 185934 (Kl. 12r). 22. August 1905. Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holzsägemehl u. dergl. Orljavacer chemische Fabrik. Jakob, Heinrich und Albert Müller, Pakrac. Slavonien.
- Nr. 186885 (Kl. 12q). 1. November 1903. Verfahren zur Darstellung eines trocknen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteeer. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin.
- Nr. 189177 (Kl. 10b). 28. April 1904. Verfahren zum Brikettieren von Holzabfällen und ähnlichen Abfallstoffen mit Sulfitzelluloseabfallauge als Bindemittel. Alexander Kumpfmiller, Hemer i. W.
- Nr. 189303 (Kl. 12). 13. August 1904. Verfahren zur direkten vollständigen Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schweißgasen. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz.
- Nr. 193382 (Kl. 12r). 11. August 1904. Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlösungen. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz.
- Nr. 196935 (Kl. 10). 21. Oktober 1906. Verkohlungsöfen mit mehreren Retorten zur Verkokung von Torf, Lignit und Holz. Oberbayrische Kokswerke und Fabrik chemischer Produkte A.-G. Benerberg, Oberbayern.

Österreich.

- Nr. 3946 (Kl. 10c). 1. Januar 1901. Verfahren und Ofen zum Verkohlen bzw. Verkoken von Holz und anderen Brennmaterialien. Gustaf Gröndal, Ingenieur in Pitkäranta (Finnland).
- Nr. 4546 (Kl. 12e). 1. Februar 1901. Verfahren zur Gewinnung von Aceton. Josef Ludwig Hawliczek, Chemiker in Liverpool (England).
- Nr. 5440 (Kl. 12e). 15. Mai 1901. Verfahren zur Darstellung von Essigsäure. Dr. Paul Bößneck, Chemiker in Glauchau (Sachsen).
- Nr. 5690 (Kl. 6c). 15. Juni 1901. Verfahren zur Überführung von Holz und anderem zellulosehaltigem Material in Zucker (Dextrose). Dr. Alexander Classen, Geheimer Regierungsrat in Aachen.
- Nr. 6668 (Kl. 12e). 1. August 1901. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure. Dr. Ernst August Behrens und Johann Behrens, beide Chemiker in Bremen.
- Nr. 7094 (Kl. 10c). 15. November 1901. Ofen zur trockenen Destillation beliebiger Brennmaterialien. Firma C. Mellhardt, Kokswerke in Weßeln (Böhmen). Zusatz zum Pat. 1472.
- Nr. 9416 (Kl. 12e). 1. März 1902. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid. Firma Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.
- Nr. 11657 (Kl. 12e). 1. November 1902. Verfahren zur Reinigung und Konzentration von Holzessigsäure. Dr. phil. Gustav Glock, Chemiker in Berlin.

- Nr. 12421 (Kl. 12e). 15. Januar 1903. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure. Heinrich von Hochstetter, Chemiker in Troppau (Östr.-Schlesien).
- Nr. 12431 (Kl. 12e). 1. Februar 1903. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid. Henri Keßler, Chemiker in Paris.
- Nr. 16222 (Kl. 12e). 1. Januar 1904. Verfahren zur Darstellung von Aceton. Dr. Ludwig Wenghöffer, Chemiker in Berlin.
- Nr. 17451 (Kl. 12e). 1. April 1904. Verfahren zur Darstellung von Aceton. Gustave Péreire, Bankier, und Gaston Philippe Guignard, Chemiker, beide in Paris.
- Nr. 29721 (Kl. 10c). 15. März 1907. Schachtofen zum Verkohlen von Torf, Holz u. dergl. Emanuel Stauber, Ingenieur in Königsberg (Preußen).

England.

- Nr. 223. 1898. Acetic acid. E. G. Scott, Lord Street 67, Liverpool.
- Nr. 233. 1898. Acetic acid, alkalies. Plater-Syberg, Rue de la Boétie, Paris.
- Nr. 5923. 1899. Charcoal. W. H. Philipson, Greenodd, near Ulverston, Lancashire.
- Nr. 5926. 1899. Acetic acid. F. J. Bergmann, Möhnestr. 5, Neheim-on-the-Ruhr, Germany.
- Nr. 11434. 1. Juni 1899. Distilling acetic acid. United Alkali Co. and M. Muspratt, James Street 30, Liverpool.
- Nr. 13048. 23. Juni 1899. Acetic acid. W. H. Bowers, Brookfield, Chemical Works, Napier Street, Gorton, Manchester.
- Nr. 25297. 20. Dezember 1899. Acetic acid. E. Edwards, Chancery Lane 65, Middlesex. (Krauschwitzer Tonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludwig Rohrmann & Co.) Krauschwitz, near Muskau, Silesia, Germany.
- Nr. 7301. 20. April 1900. Acetic acid. E. A. Behrens and J. Behrens, both of Richtweg 18, Bremen, Germany.
- Nr. 3392. 16. Februar 1901. Acetic acid. J. Behrens, Richtweg 18, Bremen, Germany.
- Nr. 3923. 15. Februar 1902. Acetic acid. H. v. Hochstetter, Troppau, Austria.
- Nr. 22096. 10. Oktober 1902. Acetic acid. A. Behrens, Weenderstr. 81, Göttingen, Hannover, Germany.
- Nr. 28595. 27. Dezember 1902. Pyroligneous acid. W. P. Thompson, Lord Street 6, Liverpool. (G. Glock, Gleditschstr. 23, Berlin, Prussia.)
- Nr. 6798. 31. März 1905. Acetic acid; magnesium salts. I. R. Garroway, Duke Street 694, Glasgow.
- Nr. 8590. 15. September 1905. Oxidising wood tars and resin oils. H. Noerdlinger, Floersheim-on-the-Main, Germany.
- Nr. 24245. 24. November 1905. Acetic acid. L. Noyer, Rue Chateau des Rentiers 74, Paris.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

- Nr. 105019. 5. Juli 1870. Destillieren von Nadelholz. W. T. Wheeler. New Berne, North Carolina.
- Nr. 129849. 23. Juli 1872. Apparat zum Destillieren von Nadelholz. Messau, Atlanta, Georgia.
- Nr. 130598. 20. August 1872. Destillieren und Reinigen von Holzterpentin. J. D. Stanley, Baltimore, Maryland.
- Nr. 316961. 5. Mai 1885. Apparat zum Tränken von Holz mit Kreosot. Ludwig Hansen und A. Smith, Wilmington. North Carolina.
- Nr. 316794. 28. April 1885. Apparat zum Destillieren von Holz. Eberhard Koch, New Orleans, Louisiana.
- Nr. 317129. 5. Mai 1885. Holzkonservierungsapparat. Ludwig Hansen und A. Smith, Wilmington, North Carolina.
- Nr. 322819. 21. Juli 1885. Holzkonservierungsapparat. Ludwig Hansen und A. Smith, Wilmington, North Carolina.
- Nr. 332320. 5. Dezember 1885. Apparat zum Destillieren von Holz. Thomas H. Berry, Philadelphia, Pennsylvania.
- Nr. 353998. 7. Dezember 1886. Verfahren und Apparat zum Destillieren von Holz. Th. W. Wheeler, New Berne, North Carolina (zur Hälfte an A. Murray, Washington, übertragen).
- Nr. 367413. 2. August 1887. Wood-distilling apparatus. E. Koch.
- Nr. 367669. 2. August 1887. Wood-distilling-apparatus. A. F. Schmidt.
- Nr. 374636. 13. Dezember 1887. Destillieren von Holz. Andrew Smith, Wilmington, North Carolina (zur Hälfte an L. Hansen, Wilmington, übertragen).
- Nr. 374636. 13. Dezember 1887. Wood-distilling. A. Smith.
- Nr. 375490. 27. Dezember 1887. Apparatus for distilling wood. G. Kunziker.
- Nr. 385777. 10. Juli 1888. Manufacture of acetone. G. Rumpf.
- Nr. 393079. 20. November 1888. Manufacture of acetone. G. Rumpf.
- Nr. 375908. 3. Januar 1888. Apparatus for distilling wood. J. Wilson.
- Nr. 386138. 17. Juli 1888. Verfahren zum Destillieren von Nadelholz behufs Gewinnung von rohem, trockenem Terpentin und Teer. Eberhard Koch, New Orleans, Louisiana (zur Hälfte an C. J. Allen, New Orleans, übertragen).
- Nr. 414936. 12. November 1889. Apparatus for purifying wood-alcohol. C. I. F. Burcey.
- Nr. 414938. 12. November 1889. Apparatus for distilling wood. C. I. F. Burcey.
- Nr. 417752. 24. Dezember 1889. Apparatus for distilling wood. S. H. Spangler.
- Nr. 431243. 1. Juli 1890. Obtaining acetic acid and methyl alcohol. F. C. Alkier.
- Nr. 432926. 22. Juli 1890. Making acetic acid. I. A. F. Bang and M. C. A. Ruffin.
- Nr. 421029. 11. Februar 1890. Apparatus for Distilling wood. E. Koch.
- Nr. 422806. 4. März 1890. Apparat zum Destillieren von Holz. Otto Koch und W. Danner (zu einem Drittel an J. B. Schmitt, New Orleans, Louisiana, übertragen).
- Nr. 453606. 9. Juni 1891. Wood Distilling apparatus. A. E. Badgley.
- Nr. 448041. 10. März 1891. Apparatus for distilling wood. N. Hinting.

- Nr. 459123. 8. September 1891. Apparatus for the distillation of tar. F. Lennard.
 Nr. 507895. 31. Oktober 1893. Manufacture of acetic acid. I. Farmer.
 Nr. 504264. 29. August 1893. Distilling wood-waste. F. I. Bergmann.
 Nr. 496737. 2. Mai 1893. Apparatus for charring and distilling wood. E. C. Inderbied
 Nr. 535553. 12. März 1895. Apparatus for making acetone. O. Porsch.
 Nr. 535552. 12. März 1895. Making acetone. O. Porsch.
 Nr. 540655. 11. Juni 1895. Manufacture of acetic acid and apparatus therefore. I. Farmer.
 Nr. 546018. 10. September 1895. Apparatus for Distilling tar and refining turpentine etc. K. Löftjelm.
 Nr. 595787. 21. Dezember 1897. Purification of crude acetic acid. O. Schmidt.
 Nr. 596043. 21. Dezember 1897. Distilling acetic acid. C. von der Linde.
 Nr. 608019. 26. Juli 1898. Process and apparatus for making acetone. A. Bauschlicher.
 Nr. 611508. 27. September 1898. Apparatus for manufacturing wood-alcohol. M. F. Quinn.
 Nr. 612181. 11. Oktober 1898. Retorte. Harry Spurrier, Montreal, Kanada (zur Hälfte an C. W. Pearson, Westmount, Kanada, übertragen).
 Nr. 634271. 3. Oktober 1899. Extracting acetic acid from alkaline acetates. H. Plater-Syberg.
 Nr. 635260. 17. Oktober 1889. Apparatus for dry-distillation of wood etc. E. Larsen.
 Nr. 622194. 28. März 1889. Preparing wood for dry-distillation. Schmidt.
 Nr. 648389. 1. Mai 1900. Making acetone. H. O. Chute.
 Nr. 658888. 2. Oktober 1900. Wood distilling apparatus. C. W. Bilfinger.
 Nr. 683464. 1. Oktober 1901. Making acetic anhydrid. B. Heymann.
 Nr. 690346. 31. Dezember 1901. Making acetyl etc. acid. F. Bender.
 Nr. 677204. 25. Juni 1901. Apparatus for the destructive distillation of wood. G. O. Gilmer.
 Nr. 674491. 21. Mai 1901. Distilling wood for the manufacture of charcoal and saving by-products. C. W. Bilfinger.
 Nr. 690611. 7. Januar 1902. Destillierapparat. John S. Roake, Brooklyn (an W. K. Hale, Catskill, New Jersey, und C. W. Kursteiner, Englewood, New Jersey, übertragen).
 Nr. 690724. 7. Januar 1902. Making acetone. J. L. Hawliczek.
 Nr. 700373 und 700374. 20. Mai 1902. Destillierapparat. John S. Roake, Brooklyn (an W. K. Hale, Catskill, und C. W. Kursteiner, Englewood, New Jersey, übertragen).
 Nr. 704886. 15. Juli 1902. Apparate zum Trocknen und Trockendestillieren von Holz, Sägemehl, Torf u. dergl. Ed. Larsen, Kopenhagen, Dänemark.
 Nr. 715748. 16. Dezember 1902. Making acetic acid. P. Bößneck.
 Nr. 713552. 11. November 1902. Making wood alcohol. W. S. Brandt and F. I. Root.
 Nr. 705906. 29. Juli 1902. Retort for wood distillation. W. B. Chapman.
 Nr. 741615. 20. Oktober 1903. Making acetic acid. I. G. and A. Behrens jr.
 Nr. 737461. 25. August 1903. Wood-distilling-apparatus. C. M. Palmer.

- Nr. 738153. 8. September 1903. Wood-distilling-apparatus. C. W. Bilfinger.
- Nr. 741177. 13. Oktober 1903. Wood-distilling-apparatus. A. A. Mc. Kethan.
- Nr. 746850. 15. Dezember 1903. Terpentindestillierapparat. William H. Krug, New York (an die Standard Turpentine Company, Raleigh, North Carolina, übertragen).
- Nr. 749091. 5. Januar 1904. Holzverkohler. F. M. Perkins, Boston, Massachusetts.
- Nr. 754232. 8. März 1904. Wood-distillation-apparatus. C. M. Palmer.
- Nr. 751698. 8. Februar 1904. Wood-distillation-apparatus. J. M. Spurlock.
- Nr. 769177. 6. September 1904. Wood-distillation-apparatus. I. A. Mathieu.
- Nr. 766717. 2. August 1904. Distillation of crude oils from pine wood. I. G. Molonee.
- Nr. 712208. 22. März 1904. Apparatus for the destructive distillation of wood. G. O. Gillmer (Reissue).
- Nr. 762303. 14. Juni 1904. Destructive distillation of wood. G. O. Gillmer.
- Nr. 771832. 11. Oktober 1904. Wood-distilling-apparatus. W. Rochlitz.
- Nr. 753376. 1. März 1904. Wood-distilling-apparatus. W. C. Douglas.
- Nr. 770463. 20. September 1904. Verfahren zur Behandlung von Holz behufs Gewinnung von Terpentin, Papierzeug u. dergl. William Hoskins, Lagrange, Illinois.
- Nr. 771706. 4. Oktober 1904. Verfahren zur trockenen Destillation harzigen Holzes. C.-E. Broughton, Savannah, Georgia.
- Nr. 771859. 11. Oktober 1904. Verfahren zur Herstellung von Kiefernölen aus Holz. G. C. Clark und E. A. Harrios, Newyork (an die Georgia Pine Turpentine Company, Newyork, übertragen).
- Nr. 774135. 1. November 1904. Verfahren zur Gewinnung von Produkten aus Holz. C. M. Dobson, Newyork (The Wood Distillates & Fibre Company, Chicago).
- Nr. 748457. 29. Dezember 1903. Apparat für die ununterbrochene Verkohlung und Trockendestillation der organischen Stoffe. H. C. Aminoff, Domnarfret, Schweden (an A. C. Mark, Gothenburg, übertragen).
- Nr. 774261. 8. November 1904. Retorte für Holzdestillation. J. C. Mallonee, Charlotte, North Carolina (zur Hälfte an J. J. Mallonee, Crichton, Alabama, übertragen).
- Nr. 774649. 8. November 1904. Holz-, Destillier- und Konservierapparat. F. S. Davis, Shirley (an J. C. Richardson, Robertsville, South Carolina, übertragen).
- Nr. 781733. 7. Februar 1905. Verfahren zur Gewinnung von Terpentinöl aus Holz. John Caples Mallonee, Charlotte, North Carolina.
- Nr. 793542. 27. Juni 1905. Wood-alcohol-apparatus. W. F. Rosencrans.
- Nr. 805848. 28. November 1905. Apparatus for obtaining the products of resinous woods by dry-distillation. J. Fräs.
- Nr. 806606. 5. Dezember 1905. Distillation of wood. E. B. Weed.
- Nr. 799795. 19. September 1905. Basket for distillation of wood etc. I. A. Mathieu.
- Nr. 782953. 21. Februar 1905. Apparatus for the distillation of wood or the like. T. A. Dungan.

- Nr. 790997. 16. Mai 1905. Retort for wood distillation. A. I. Adams.
- Nr. 789271. 9. Mai 1905. Wood-distilling-apparatus. Z. E. Fiveash.
- Nr. 789691. 9. Mai 1905. Destillierapparat für Holz. W. B. Harper, Lake Charles, Louisiana.
- Nr. 799426. 12. September 1905. Wood-distilling-apparatus. H. B. Williams.
- Nr. 786144. 28. März 1905. Wood-distilling-plant. C. M. Palmer.
- Nr. 806877. 12. Dezember 1905. Wood-distilling-retort. I. T. Denny.
- Nr. 792934. 20. Juni 1905. Apparat zur Gewinnung von Terpentin oder anderen Produkten aus Holz. R. A. Sibbitt, Carleton Place, und A. K. McLean, Ottawa.
- Nr. 800905. 3. Oktober 1905. Verfahren zur Gewinnung von Terpenen und anderen harzigen Stoffen aus Holz. G. P. Craighill und G. A. Kerr (an N. C. Manson jun., Lynchburg, Virginia, übertragen).
- Nr. 804358. 14. November 1905. Verfahren zur Gewinnung von Terpenen und anderen Stoffen aus Holz. E. B. Weed, Cleveland (an die Weed Distilling & Manufacturing Company, Newyork, übertragen).
- Nr. 805174. 21. November 1905. Apparat zur Behandlung harzigen Holzes. E. B. Weed. Cleveland (an die Weed, Distilling & Manufacturing Company, Newyork, übertragen).
- Nr. 806253. Apparat zum Zerfasern von Holz und Gewinnung von Stoffen daraus. A. W. Handford, Evanston.
- Nr. 824906. 3. Juli 1906. Making wood alcohol. H. O. Chute.
- Nr. 835501. 13. November 1906. Making acetates. H. O. Chute.
- Nr. 835747. 13. November 1906. Retort for the distillation of wood. P. Brown.
- Nr. 808035. 19. Dezember 1905. Apparat zur Terpentinauszuehung aus Holz. J. G. Gardner (an die Pure White Turpentine Company, Jacksonville, Florida, übertragen).
- Nr. 813302. 20. Februar 1906. Apparat zum Destillieren von Holz und zur Gewinnung der verschiedenen Nebenprodukte daraus. W. W. und T. L. James, Rawles Springs, Mississippi.
- Nr. 814901. 13. März 1906. Holzdestillierapparat. H. Copilovich, Hinckley, Minnesota (an die Standard Turpentine Company, St. Paul, Minnesota, übertragen).
- Nr. 817960. 17. April 1906. Verfahren zur Behandlung von Holz behufs Herstellung von Papierzeug, Terpenen und harzigen Produkten. G. B. Graighill und G. A. Kerr (an N. C. Manson jun., Lynchburg, Virginia, übertragen).
- Nr. 821264. 22. Mai 1906. Verfahren zur Behandlung von Holz behufs Ausziehens des Terpentines. F. T. Snyder, Oak Park, Illinois.
- Nr. 824872. 3. Juli 1906. Retorte für Holzdestillation. E. G. Jewett, Bellingham, Washington.
- Nr. 826407. 17. Juli 1906. Holzdestillier- und Konservierapparat. F. S. Davis, Shirley (an J. C. Richardson, Robertsville, South Carolina, übertragen).
- Nr. 827554. 31. Juli 1906. Digester zur Gewinnung von Terpentinöl. F. D. Mc. Millan, Atlanta, Georgia.

- Nr. 828474. 14. August 1906. Verfahren zur Gewinnung von Terpentin, Harz u. dergl. aus Holz. W. K. Hale, Catskill, New Jersey und C. W. Kürsteiner, Englewood, New Jersey.
- Nr. 830069. 4. September 1906. Klären und Geruchlosmachen von Holzterpentinöl. E. Heber, Newyork.
- Nr. 832976. 9. November 1906. Retorte für Holzdestillation. P. Jackson (an die J. S. Schlefields Sons Company, Macon, Georgia, übertragen).
- Nr. 835237. 6. November 1906. Retortenofen für Holzdestillation. P. Brown, Bellingham, Washington (an die Troy Chemical Manufacturing Company, Ltd. Troy, Idaho, übertragen).
- Nr. 835747. 13. November 1906. Retorte zum Destillieren von Holz. P. Brown, Tacoma, Washington (an die Troy Chemical Company, Ltd., übertragen).
- Nr. 839119. 25. Dezember 1906. Verfahren zum Ausziehen von Stoffen aus harzigem Holz. C. B. Darrin, Walla Walla, Washington.
- Nr. 840753. 8. Januar 1907. Holzdestillierretorte. H. Copilowich, Hinckley, Minnesota.
- Nr. 843599. 12. Februar 1907. Verfahren zum Destillieren von Holz. C. H. Ham matt, Jacksonville, Florida.
- Nr. 847676. 19. März 1907. Holzdestillierapparat. A. A. Mc. Kethan, Fayetteville, North Carolina.
- Nr. 848484. 26. März 1907. Apparat zur Gewinnung von Nebenprodukten aus fein zerteiltem Holz. T. Newnham, White Springs, Florida.
- Nr. 850098. 9. April 1907. Apparat zum Ausziehen von Terpentin aus Holz. H. Rasche, Alkali Point, Washington (an die American Wood Extract Company übertragen).
- Nr. 852078. 30. April 1907. Verfahren zum Ausziehen von Stoffen, wie Öl, Terpentin, Harz, aus Holz. E. Pope, Newyork (an W. C. Clark, Pittsburg, Pennsylvania, übertragen).
- Nr. 851687. 30. April 1907. Verfahren und Apparat zur Ausziehung des Terpentins und anderen Stoffen aus Holz. M. Mc. Kenzie, Plainfield, New Jersey.
- Nr. 852236. 30. April 1907. Verfahren und Apparat zur Ausziehung von Terpentin und anderen Stoffen aus Holz. M. Mc. Kenzie, Plainfield, New Jersey.
- Nr. 855330. 28. Mai 1907. Apparat zum Destillieren von Holz. A. J. M. Mc. Arthur, Collins, Georgia.
- Nr. 860058. 16. Juli 1907. Verfahren zur Destillation organischer Stoffe. T. M. Th. von Post Stockholm.
- Nr. 860483. 16. Juli 1907. Verkohlungssofen für Holz, Torf u. dergl. R. Jürgensen, Ziskow, Österreich-Ungarn.
- Nr. 862680. 6. August 1907. Verfahren zur Gewinnung von Terpentin aus Holz. J. W. Tompson, Raleigh und T. J. Newson, Clinton, North Carolina (an A. P. Mc. Pherson, Lillington, North Carolina, übertragen).
- Nr. 863347. 15. Oktober 1907. Verfahren zur Ausscheidung des Teers aus den gasförmigen Produkten der trockenen Destillation behufs direkter Herstellung von Kalkacetatlösungen. M. Klar, Hannover.

- Nr. 863718. 20. August 1907. Holzdestillierapparat. E. G. Jewett, Bellingham, Washington.
- Nr. 875342. 31. Dezember 1907. Apparat für Holzdestillation. G. B. Frankforter, Minneapolis.
- Nr. 880466. 25. Februar 1908. Verfahren zur trockenen Destillation von Holz. T. W. Pritchard, Wilmington, North Carolina (an H. Mc. Dal, Washington, Distrikt Columbia, und H. M. Chase, Willington, North Carolina, übertragen).
- Nr. 883091. 24. März 1909. Apparat zum Destillieren von Holz. W. Danner, New Orleans, Louisiana.
- Nr. 885183. 21. April 1908. Verfahren zur Herstellung von grauem, essigsauerm Kalk und Holzgeist. H. B. Schmidt (an Joslin, Schmidt & Company, Cincinnati, Ohio, übertragen).
- Nr. 889150. 26. Mai 1908: Destillierapparat. T. M. U. v. Post, Stockholm.
- Nr. 890418. 9. Juni 1908. Holzdestillierapparat. Z. E. Fiveash und B. C. Leonhard, Rawles Springs, Mississippi.
- Nr. 895003. 4. August 1908. Verfahren zum Reinigen von Terpentin. Harry O. Chute, Cleveland, Ohio.
- Nr. 896292. 18. August 1908. Verfahren zum Destillieren von Holz. Thomas B. Gautier, Annapolis, Maryland (zur Hälfte an Clarence C. Burger, Newyork, übertragen).
- Nr. 900203. 6. Oktober 1908. Apparat zur Gewinnung von Terpentin. Edwin E. Quinker, Valdosta, Georgia.
- Nr. 903471. 10. November 1908. Verfahren zur Herstellung von Terpenen aus Holz. William J. Hough, Toledo, Ohio.

Frankreich.

- Nr. 254232. 25. Februar 1896. Perfectionnements apportés dans les appareils servant à la distillation sèche des bois et déchets de bois de toute sorte. Schmidt.
- Nr. 263077. 14. Januar 1897. Procédé et appareil pour le traitement des résidus de compression et d'extraction de graines et de fruits gras et oléagineux, des bois fournissant des matières colorantes ou des acides tanniques et de la sciure de bois pour en extraire de l'acide acétique de bois d'un haut degré, de l'alcool méthylique, du goudron de bois et du charbon. Juergensen.
- Nr. 265536. 30. März 1897. Procédé d'extraction de cétones cycliques des huiles provenant de la distillation du bois. Société Koestner et Cie.
- Nr. 270312. 8. September 1897. Four à colonne à marche continue et sans dépense de combustible destiné à obtenir les produits liquides provenant de la distillation du bois et des rognures de bois. Bach.
- Nr. 271131. 8. Oktober 1897. Nouveau procédé de distillation des bois et appareil pour le réaliser. Société Lambiotte frères.
- Nr. 273509. 27. Dezember 1897. Procédé d'extraction de l'acide acétique et de ses sels alcalins. Plater-Syberg.
- Nr. 280199. 30. Juli 1898. Four pour la distillation du bois ou d'autres substances organiques, à chauffage spontané et avec ou sans récupération des sous-produits. Bremer.

- Nr. 282070. 11. Oktober 1898. Perfectionnements dans les cornues servant à la distillation de la sciure de bois. Spurrier.
- Nr. 286967. 18. März 1899. Nouveau procédé de fabrication d'acide acétique pur au moyen de lessives brutes d'acétate de chaux. Société Aktiengesellschaft für Trebertrocknung.
- Nr. 289682. 7. Juni 1899. Perfectionnements apporté à la fabrication de l'acétone. Hawliczek.
- Nr. 293024. 3. Oktober 1899. Nouveau procédé de distillation de bois. Société Aktiengesellschaft für Trebertrocknung.
- Nr. 295391. 18. Dezember 1899. Procédé et installation pour la production en grand d'acide acétique concentré au moyen de distillations fractionnées. Société Krauschwitzer Tonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludwrg Rohrmann, Aktiengesellschaft.
- Nr. 295475. 21. Dezember 1899. Procédé pour la fabrication d'acide acétique. Bößneck.
- Nr. 299583. 23. April 1900. Procédé pour la préparation de l'acide acétique. Ernst August Behrens et Joh. Behrens.
- Nr. 263077. 2. August 1900. Cert. d'add. au brevet pris, le 14. Janvier 1897. pour procédé et appareil pour le traitement des résidus de compression et d'extraction de graines et de fruits gras et oléagineux, des bois fournissant des matières colorantes ou des acides tanniques et de la sciure de bois pour en extraire de l'acide acétique de bois d'un haut degré, de l'alcool méthylique, du goudron de bois et du charbon. Juergensen.
- Nr. 306560. 24. Dezember 1900. Procédé de fabrication en marche continue de l'acide acétique pur et concentré. Juergensen.
- Nr. 309105. 18. März 1901. Procédé et appareil pour l'extraction de l'alcool méthylique de l'eau de tourbe condensée provenant de la tourbe dans les cornues. Prenzler, Frée et Ziegler, rep. par Chassevent, boul. Magenta 11, Paris.
- Nr. 311337. 30. Mai 1901. Procédé pour l'obtention d'acide acétique, d'alcool méthylique, de goudron et de charbon au moyen de la distillation sèche des déchets des exploitations agricoles. Sartig et Waage. rep. par Blétry boul, de Strasbourg 2, Paris.
- Nr. 316060. 19. November 1901. Procédé de la fabrication de l'acétone au moyen de matières sucrées. Pereire et Guignard. rep par la Société G. et P. de Mestral, 21, rue de la Rochefoucauld, Paris.
- Nr. 316061. 19. November 1901. Perfectionnements apportés à la distillation des bois en vue de la fabrication d'acétone sans production d'acide acétique et de l'utilisation des gaz produits à des reductions. Pereire et Guignard.
- Nr. 316330. 27. November 1901. Procédé pour la purification et la concentration du vinaigre de bois. Glock.
- Nr. 318710. 15. Februar 1902. Procédé pour la fabrication d'acide acétique et d'autres acides du groupe des acides sébaciques. M. von Hochstetter.
- Nr. 320519. 21. April 1902. Procédé pour la fabrication des cétones. M. Wenghöffer.
- Nr. 325013. 7. Oktober 1902. Procédé de fabrication d'acide acétique concentré. J. Behrens jun.

- Nr. 311337/1114. 20. November 1902. Procédé pour l'obtention d'acide acétique, d'alcool méthylique, de goudron et de charbon au moyen de la distillation sèche des déchets des exploitations agricoles. M. M. Sartig et Waage.
- Nr. 338965. 3. August 1903. Procédé de fabrication des alcools, éthers, acide acétique etc. Compagnie Urbanic d'éclairage par le gaz acétylène.
- Nr. 326313/1963. 18. Juni 1903. 1 Cert. d'add. au brevet pris le 13. Novembre 1902. Procédé pour la fabrication de la cellulose de bois etc. M. Kellner.
- Nr. 352687. 24. März 1905. Procédé de fabrication d'aldéhyde formique, d'acide formique, d'alcool méthylique et de leurs dérivés. D. Lance et H. S. Elworthy.
- Nr. 357432. 2. September 1905. Procédé pour l'utilisation avantageuse de la sciure de bois et de la farine de bois pour la distillation en vue de la production d'esprit de bois, d'acide acétique, d'acétone et d'un succédané du noir animal. Société Orljavacer Chemische Fabrik Jakob, Heinrich und Albert Müller.
- Nr. 361379. 14. April 1905. Fabrication industrielle de l'acétone. Société Pagès Camus et Cie.
- Nr. 367926. 9. Juli 1906. Procédé et appareil pour l'extraction de la térébenthine et d'autres produits du bois. M. Mc. Kenzie.
- Nr. 361379/7424. 8. März 1907. 1 Cert. d'add. au brevet pris, le 14. Avril 1905 pour fabrication industrielle de l'acétone. Société Pagès Camus et Cie.
- Nr. 361379/8292. 10. Oktober 1907. 3 Cert. d'add. au brevet pris, le 14. Avril 1905 pour fabrication industrielle de l'acétone. Société Pagès Camus et Cie.
-

Sachregister.

- Ableitung der Destillate, Unterschiede der — von oben oder unten 109—111.
- Absetzteer 57, 293—302.
- Aceton, Analyse des —: Bestimmung des Acetongehaltes im Holzgeist 361 bis 366; Qualitätsprüfung des reinen — nach deutschem Modus 341, nach englischer Vorschrift 342.
- Ausscheidung des — aus Holzgeist 215; bei der kontinuierlichen Rektifikation 217.
- Herstellung von 274 bis 292; Ausbeute an — bei der trockenen Destillation des Kalkacetates 275; Nebenprodukte 275; Reaktionsvorgänge und Nebenreaktionen 275; Verwendung von 274.
- Herstellung von — direkt aus Essigsäure dämpfen 276; Ausbeuten 277; Nachteile dieses Verfahrens 277; Vorteile dieses Verfahrens 276.
- Herstellung von — aus essigsaurem Kalk 278; Ausführung in Apparaten mit Rührwerk 279; Apparat nach der älteren Methode (Fig. 44) 280; Beheizung mit Bleibädern 279, mit direktem Feuer 279; Ausführung in mit direktem Feuer beheizten Rührwerksapparaten 281—282; Übelstände bei diesem Verfahren 283.
- Aceton, Herstellung v. — aus essigsaurem Kalk ohne Rührwerksapparate 283; Herstellung durch überhitzten Dampf 284; Ausbeuten bei dem Dampfverfahren 284; Brennmaterialverbrauch 284; Direkte Wärmeübertragung 283; Konzentration des erhaltenen Rohacetons 284; Nachteile des Dampfverfahrens 284; Ausführung d. Dampfverfahrens 285.
- Acetonherstellung durch Zersetzen des essigsauren Kalkes mittels flacher Schichten 285; Apparat D. R. P. 134977 (Fig. 45) 286; Ausführung des Verfahrens D. R. P. 134977 287; Vergleich der Ausbeuten nach Verfahren D. R. P. 134977 mit dem Rührwerks- und Dampfverfahren 286.
- Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohacetons: Ausbeuten an Rohaceton 288; Kontinuierliche Rektifikation des Rohacetons 293; Ölausscheidung aus dem Rohaceton 289; Raffinierung des Rohacetons durch Rektifikation 289; Verteilung der Fraktionen 290, 291; Aufarbeitung der Acetonöle 291; Verwendung der Acetonöle 292.
- Acetonöle, Aufarbeitung der 291; Prüfung der 342; Verwendung der 292.
- Allylalkohol, Bestimmung des 368.
- Altertum, Holzverkohlungs im 1.
- Analyse des Acetons: Bestimmung des Acetongehaltes im Holzgeist 361 bis 366; Qualitätsprüfung des reinen Acetons nach deutschem Modus 341, nach der englischen Vorschrift 342.
- der Acetonöle 342.
- der Essigsäure: 1. Rohsäurebewertung: Untersuchung der nach dem Salzsäureverfahren erhaltenen Rohsäure 344; Untersuchung der nach dem Schwefelsäureverfahren erhaltenen Rohsäure 345; 2. Analyse der redestillierten Essigsäure: Qualitative Prüfung 346; Quantitative Bestimmung des Essigsäuregehaltes 347, durch das spez. Gewicht 347, durch Alkalimetrie 348, durch ätherische Öle 355, durch Ermittlung des Erstarrungspunktes 355; Tabelle für die alkalimetrische Bestimmung 351; Tabelle nach Oudemann 349.

- Analyse des Formaldehydes:
 1. Untersuchung des Methylalkohols 384; 2. Bestimmung des Formaldehydgehaltes nach der gasvolumetrischen Methode 387, nach der Jodmethode 386, nach der Wasserstoff-superoxydmethode 386; 3. Tabelle über das spez. Gewicht von Formaldehydlösungen 389; 4. Bestimmung des Methylalkoholgehaltes von Formaldehydlösungen: Bisulfitmethode 390, Natriumhydratmethode 389, Sulfanilsäuremethode 390, Methylalkoholtabelle 391; 5. Bestimmung der freien Säure im Handelsformaldehyd 392; Formaldehydprüfung nach dem D. A. B. IV 392.
- des rohen Holzessigs: Bestimmung des wirklichen Essigsäuregehaltes im Holzessig nach der Destillation desselben 337; direkte Bestimmung der Essigsäure im rohen Holzessig 336; Ermittlung der Ergiebigkeit an Kalkacetat des Holzessigs 337; Holzgeistbestimmung im Holzessig 337, 338; Ketonbestimmung im Holzessig nach Büttner und Wislicenus 339; Tabelle über Kalkacetatlösung 335; Tabelle über Natriumacetatlösung 335.
- der Holzgeistprodukte:
 1. Alkoholometrie des Holzgeistes 356; Tabellen über Alkoholgehalt des Holzgeistes 357; 2. Bestimmung des Methylalkohols: Methode d. englischen Regierung 360, von Grotzky und Krämer 360, von Zeisel und Stritar 361; 3. Bestimmung des Acetongehaltes: Gewichtsanalytische Methode nach Krämer 362; Maßanalytische Methoden nach Messinger 364; Methode Büttner und Wislicenus 366, nach Denigés 366; 4. Bestimmung des Allylalkohols 368; 5. Bestimmung des Methylacetates 368.
- Analyse der verschiedenen Sorten Denaturierungsholzgeist: Ansprüche der deutschen Regierung 369, der englischen 372, der französischen 375, der nordamerikanischen 379, der österreichisch-ungarischen 370, der russischen 381.
- der Holzkohle 401 bis 403.
- des Reinmethyls 382.
- der Rohmaterialien: Untersuchung des Holzes 328, des gebrannten Kalkes 329; qualitative Prüfung 329; quantitative Prüfung 330; maßanalytische Prüfung 331; Tabelle für Kalkmilch 330.
- des Teeres, der Teeröle, des Kienöles: Laubholzteer: Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren im Teer 393; Bestimmung des Gehaltes an Pech, Teerölen, Essigsäure, Holzgeist, Phenolen im Rohteer 394; Teeröluntersuchung 395; Nadelholzteer: Qualitative Prüfung 395; Rohkienöl: Wertbestimmung durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom 396; Terpentinöl: Prüfung von reinem Terpentinöl 399.
- Analytische Tätigkeit eines Holzverkohlungschemikers 324.
- Anatomie des Holzes 13.
- Anfuhr des Holzes 27.
- Apparate zur Aufarbeitung des essigsauen Kalkes auf Aceton 279, auf Essigsäure 248.
- zur Aufarbeitung des Laubholzteeeres 294, des Nadelholzteeeres und der Teeröle 304, zur Aufarbeitung des rohen Holzessigs auf Kalkacetat usw. 170.
- zur Herstellung von Formaldehyd 319.
- zur Verkohlung des Holzes 9, 92.
- Aufarbeitung der Acetonöle 291.
- Aufarbeitung des essigsauen Kalkes auf Essigsäure und Aceton 246.
- der Rektifikationsrückstände 272.
- des Rohteeres bzw. Teeröle 293—315.
- Aufstapelung des Holzes 27.
- Ausbeute an Aceton bei der trockenen Destillation des Kalkacetates 275.
- bei dem Dampfverfahren bei der Herstellung von Aceton 284.
- Ausbeuten bei dem Verfahren der direkten Überführung

- von Essigsäuredämpfen in Aceton 278.
- Ausbeuten an Rohaceton bei den verschiedenen Verfahren 288.
- Vergleich der — nach Verfahren D. R. P. 134 977 mit dem Rührwerksverfahren und Dampfverfahren 286.
- an Rohessigsäure bei dem Vakuumverfahren 262.
- bei der industriellen Herstellung von Formaldehyd 322, 323.
- an Holzdestillaten 14, 36, 37, 40, 41, 43.
- aus Öfen 103.
- Ausführung der Verkohlungs 41, 42.
- Ausländische Holzarten 43.
- Ausnutzung von Wärmequellen 9.
- Bauelemente der Essigsäurerektifizierapparate** 267.
- Beheizung der Zersetzungsapparate mit Bleibädern 279.
- Beheizungsart, Einfluss der — der Zersetzungsapparate auf die Reaktion 255.
- Beschaffung des Holzes 27.
- Bewegung der Destillationsprodukte 104.
- Blasenteer, siehe Teer aus Holzessig.
- Bleibäder, Beheizung der Zersetzungsapparate mit 279.
- Braunkalk 54, 166.
- Brennholzeinheit 22.
- Brennmaterial 31; Verbrauch bei der Acetongewinnung mit überhitztem Dampf 284; Verbrauch bei der Verkohlungs 101.
- Chemische Vorgänge beim Destillieren des Holzes 32, 33, 34.
- Concentration, erreichbare — der Rohessigsäure 252.
- Continuierliche Aufarbeitung des Rohformaldehydes 321; — Rektifikation des Rohacetons 293, — der Rohessigsäure 272, 273, 274; — Verkohlungsapparate 9, 135; — Zersetzung des Kalkacetates mit flüssiger Salzsäure 250.
- Dampfersparnisse** 179, 188, 232.
- Darren des essigsäuren Kalkes 236.
- Darrschiebt 27.
- Denaturierungsholzgeist, deutscher 207, 218, 221, 369; englischer 218, 372; französischer 375; nordamerikanischer 379; österreich-ungarischer 370; russischer 381.
- Dephlegmatoren zur Konzentration des Holzgeistes 177.
- Derbgehalt des Holzes 22.
- Destillate des Holzes 40, 42; Abführung der — von oben 108, 110, von unten 108, 109, 110.
- Destillation des Holzes 92 bis 164; des Teeres 293 bis 315.
- Dreiblasensystem zur Destillation des Holzessigs 172, 173.
- Eindampfpfannen, offene** — für Dampfbeheizung (Fig. 35, 36) 227, 228; geschlossene — zur Konzentration von Acetatlösungen unter Druck oder Vakuum oder mehrfacher Verdampfungsleistung 229.
- Einkauf des Holzes 27.
- Einmauerung, Prinzipien der — von Verkohlungsapparaten 106.
- Essessig, fraktionierte Destillation der Rohessigsäure in Kolonnenapparaten zur Herstellung von — oder Speiseessigessenz 264.
- Redestillation des — oder der Speiseessigessenz 271.
- Essigsäure, Analyse der —, Bestimmung der — im essigsäuren Kalk nach Fresenius bezw. Stillwell und Gladding, New York 332. — 1. Rohsäurebewertung: Untersuchung der nach dem Salzsäureverfahren erhaltenen Rohsäure 345, der nach dem Schwefelsäureverfahren erhaltenen Rohsäure 345. — 2. Analyse der redestillierten Essigsäure: Qualitative Prüfung 346; Quantitative Bestimmung des Essigsäuregehaltes 347, durch ätherische Öle 355, durch Alkalimetrie 348, durch Ermittlung des Erstarrungspunktes 355, durch das spez. Gewicht 347; Tabelle für die alkalimetrische Bestimmung der 351; Tabelle nach Oudemann 349.
- Essigsäure, Aufarbeitung des essigsäuren Kalkes auf 246—274.

- Essigsäure, Zersetzung d. essigsäuren Kalkes mit Salzsäure 248—251; Apparat zur periodischen Zersetzung mit Salzsäure (Fig. 40) 249; kontinuierliche Zersetzung mit flüssiger Salzsäure 250; periodische Zersetzung mit flüssiger Salzsäure 248 bis 249; Zersetzung mit gasförmiger Salzsäure 251.
- Zersetzung des essigsäuren Kalkes m. konzentrierter Schwefelsäure 251—262; erreichbare Konzentration der Rohessigsäure 252; Heizung der Zersetzungsapparate durch direktes Feuer, Bäder, erhitzte Gase, überhitztes Wasser 256; Heizung der Zersetzungsapparate durch gespannten Dampf 257; Einfluß der Beheizungsart auf die Reaktion 255; verschiedene Heizmittel 255; Reaktionsvorgänge und Nebenreaktionen bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 253—254; verschiedene Phasen der Kalkacetatzersetzung mit H_2SO_4 254; Vermeidung v. Nebenreaktionen durch Anwendung des Vakuumverfahrens Dr. v. d. Linde und des Verdünnungsverfahrens Dr. Behrens 258; Vorteile und Nachteile beider Verfahren 259.
- Praktische Ausführung des Schwefelsäurevakuumverfahrens mit F. H. Meyers Apparaten (Fig. 41) 261; Ausbeute an Rohessigsäure 262; Leistung der Zersetzungsapparate 262.
- Essigsäure, Raffinierung der Rohessigsäure: Apparat zur Rektifikation von (Fig. 42) 265; Aufarbeitung der Rektifikationsrückstände 272; Bauelemente der Rektifizierapparate 267; Destillation, fraktionierte, der — in Kolonnenapparaten zur Herstellung von Eisessig- oder Speiseessigessenz 264; Redestillation, einfache, der 264; Redestillation von Eisessig od. Speiseessigessenz 271; Rektifikation, kontinuierliche, der 272—274; Rektifikationsresultate 269, 270; Rektifikationsvorgänge 267, 268.
- Herstellung von — nach Jasmeyer, Lowitz, Mollerat, Stoltze 3.
- Herstellung von Natriumacetat aus 245.
- Natriumacetat als Rohmaterial für 246, 247.
- Essigsaurer Kalk, siehe Kalkacetat, auch Graukalk.
- Exothermischer Verlauf der Verkohlungs des Holzes 33, 34, 101.
- Festmeter 23.
- Filtration von Natriumacetatlösungen 244.
- Formaldehyd, Analyse des 384—392.
- Apparate einer Formaldehydanlage 322.
- Aufarbeitung, kontinuierliche, des Roh-F. nach dem Verfasser 321, periodische 321.
- Formaldehyd, Ausbeuten bei der industriellen Herstellung von 322, 323.
- Ausnutzung der Abgase des Formaldehydprozesses 322.
- Bildung 316.
- Erwärmen der Kontaktmasse auf die Reaktionstemperatur 320; Material der Kontaktmasse 319; Herstellung des Luftmethylalkoholgemisches nach Tollens, nach Orloff und nach D. R. P. 106495 (M. Klar) 318; Nebenreaktionen bei der Oxydation des Methylalkohols durch Luft 318; Reinheitsansprüche an den Methylalkohol 319; Verlauf der Oxydation des Methylalkohols mit Luft 317; Zusammensetzung des die Kontaktmassen verlassenden Dampfgemisches 321.
- Verhinderung der Polymerisation im Handelsprodukt 321.
- Zusammensetzung des — des Handels- 320.
- Fraktionierte Destillation, siehe Rektifikation.
- Gase, siehe Holzgase.
- Gasentwicklung bei dem Verkohlungsprozeß 93.
- Gasscheider 159.
- Geschichte der Holzverkohlungs 1—10.
- Gewicht von 1 rm Holz 24, 25.
- Graukalk, siehe Kalkacetat.
- Grignonverkohlungs 11, 31, 145
- Grüdalretorte, kontinuierliche 135—139.

Harte Hölzer 12.
Harze, Bildung der — bei der Neutralisation von Holzessig 168.
Heizfläche der Verkohlungsapparate 95.
Heizwert des Holzes 17, 18.
Holz, Durchmesser des zum Verkohlen bestimmten 72; Einfluß des Wassergehaltes 76, 77; Lagerung des 81; lufttrockenes 77; Kosten der künstlichen Trocknung des 87; Kosten der Trocknung des 81; künstliche Trocknung des 82; natürliche Trocknung des 78; Trocknung des 75, 81; Vorwärmung des 89, 90; Spalten des 73, 74; Stapelung des 81; Untersuchung des 328; Vorbereitung des — zur Verkohlung 71; Wärmeaufwand beim künstlichen Trocknen von 83, 84, 86.
Holzabfälle als Rohmaterial 11.
 — Apparate zur Verkohlung von —: nach Bergmann 148, Ekelund 148, 149, Fischer 148, Halliday 148, 149, Heidenstamm 148, Heimsoth 148, Katz 148, Knopf 148, 149, Larsen 148, 149, Meyer 148, Saulmann 148, 149, Schneider 148, 149, 150, Westphal 148; Hilfsmittel der Verkohlung von 148.
Holzbewegung 80.
Holzdestillationsprodukte in den einzelnen Phasen 33, 38, 92.

Holzdestillationsprodukte, Sättigung der entteerten — durch Kalkstein 192, 193.
 — kontinuierliche Zerlegung derselben in Teer, Kalkacetat- und Holzgeistlösung, Gase 189—192.
Holzessig, Analyse des 336.
Aufarbeitung des rohen —: Braunkalk durch direkte Sättigung des rohen 166; Entteerung durch Absetzenlassen 165; Harzneubildungen aus Aldehyden und Phenolen bei der Neutralisation des 168; Produkte aus Holzessig 165; Zusammensetzung des durch eine einfache Destillation entteerten 166; Warum erhält man aus destilliertem, rückstandsfreiem — nur Kalkacetat von 82%, sog. Graukalk? 167.
A. Aufarbeitung des rohen — durch einfache Destillation unter Sättigung des verflüssigten Destillates (A-Verfahren): Arbeitsschema zur Aufarbeitung des rohen (Fig. 23) 169; entstehende Niederschläge bei dem Neutralisieren des 171; Isolierungsmethoden des Holzgeistes aus dem — 170; Latente Verdampfungswärme des — 171; Wärmeaufwand zur einfachen Destillation des 172.
B. Aufarbeitung unter Anwendung des sog. Dreiblasensystems und Sättigung der H.-dämpfe (B-

Verfahren): Arbeitsschema nach diesem Verfahren 172; Kontinuierlich arbeitendes Dreiblasensystem mit kontinuierlicher Sättigung und Konzentration des Holzgeistes 177; periodisch arbeitendes Dreiblasensystem (Fig. 24) 173 bis 175; periodisch arbeitendes Dreiblasensystem mit kontinuierlicher Sättigung (Fig. 25) 175; Produkte der Destillation des rohen — im Dreiblasensystem 175; Wärmeaufwand der Zerlegung des rohen — im Dreiblasensystem 178; Wert der Holzgeistkonzentrationseinrichtungen an einem Dreiblasensystem 177.

C. Aufarbeitung des — nach dem Unterdruckverfahren F. H. Meyer, D. R. P. 193382 (C-Verfahren): Ausführung unter Verwendung der Holzentgasungsprodukte als Heizmittel 184; mit Hilfe anderer kostenloser Wärmequellen 182; Ausnutzung der latenten Wärme der H.-dämpfe oder Wasserdämpfe 178; Berechnung der zur Verfügung stehenden, kostenlosen Wärmequellen 183; kostenlose Destillation des — mit Hilfe von Abdampf (Fig. 26) 180; Vorteile der Vakuumverdampfung 179; Wärmeaufwand bei dem Verfahren D. R. P. 193382 181.

D. Aufarbeitung des — nach dem Teerscheide-

- verfahren F. H. Meyer, D. R. P. 189303, eingeführt vom Verfasser (D-Verfahren): Arbeitsschema 188; Entteerung der Holz-entgasungsprodukte durch wiederholtes Waschen mit Teer 186; Wärmeaufwand 188; Zusammensetzung der Holzgasungsprodukte 185; Zusammensetzung des mit dem D. R. P. 189303 erhaltenen 187.
- E. Kombination des Verfahrens D mit dem Verfahren B, d. h. Zerlegung der Holzgasungsprodukte direkt nach dem Austritt aus den Verkohlungsapparaten durch vorgelegte Kalkmilch in Calciumacetatlösung und Lösung von Holzgeist (E-Verfahren): Die grundlegende Idee des E-Verfahrens, niedergelegt im D. R. P. 60520 189; Vorteile und Nachteile 190, 191; Ausführung ohne die genannten Nachteile unter Anwendung von F. H. Meyers D. R. P. 189303 zur Entteerung der Holzgasungsprodukte und Sättigung derselben mit Kalkstein in Stücken nach F. H. Meyers D. R. P. 214558 192/193.
- Holzessigdämpfe, Entteerung der — nach D. R. P. 189303 (F. H. Meyer, Hannover-Hainholz) 184, 186, 188; Zusammensetzung der — aus Verkohlungsapparaten 185.
- Holzgas, Absaugen der 9, 33, 44, 164; Absorption der 34, 35; Auswaschen der 162; Eigenschaften der 46; für Kraftzwecke 9, 49; Heizwert der 46; kohlenwasserstoffhaltige 34, 46; sauerstoffhaltige 34, 46; Kraftwert der 48, 49; Nachbehandlung und Waschung der 161; Sättigung der — mit Essigbestandteilen 163, mit Holzessigbestandteilen 45; Vorwärmung der 48; Zusammensetzung der 33, 44, 46.
- Holzgaswaschung 9.
- Holzgeist, Analyse des: Alkoholometrie des 356; Tabellen über Alkoholgehalt 357; Bestimmung des Acetongehaltes: Methode nach Büttner und Wislicenus 366, nach Denigés 366, gewichtsanalytische nach Krämer 362, maßanalytische nach Messinger 364; Bestimmung des Allylalkohols 368, des Methylacetates 368, des Methylalkohols: Methode der englischen Regierung 360, Methode Grotzky und Krämer 360, Methode von Zeisel und Stritar 361; Denaturierungsansprüche der deutschen Regierung 369, der englischen 372, der französischen 375, der nordamerikanischen 379, der österreichisch-ungarischen 370, der russischen 381; Rohe Prüfung des — auf Aceton 216.
- Holzgeist, Aufarbeitung des — auf reinen Methyl 219; Auffindung des — durch Taylor 4; Ausbeuten aus — bei der Rektifikation 223; Isolierung des — und Aufarbeitung desselben auf Methylalkohol und Denaturierungsholzgeist 193 bis 224; rohe Prüfung des — auf Aceton 216; verschiedene Destillate aus 207; Verteilung der Destillate bei der periodischen Rektifikation des 219; Vorgänge bei der Rektifikation des 194; Vorteile der kontinuierlichen Rektifikation von 214; Zerlegung des — in seine Bestandteile 208, 217, 218; Zusammensetzung des rohen 208.
- Holzgeistlösung, kontinuierliche Rektifikation der 210, 211, 212, 221, 222; Rektifikation von 3% iger 209, von 10% iger 196, 209.
- Holzgeneratoren 9; Ausbeuten aus 143; mit Gewinnung der Nebenprodukte 139, 140; Nutzeffekt der 141, 144; Zusammensetzung der Gase von 141, 142.
- Holzkohle, Absorptionsfähigkeit der 64; Ausbeute an 65; Beschaffenheit der 63, 66; Brennwert der 69; Glühverlust der 70; Kohlenstoffgehalt der 33 64; Porosität der 63, 64; Schüttgewichte der 66; Spez. Gewicht der 67; Vermehrung der Ausbeute der 65; Verwendung der

- 62; Widerstandsfähigkeit der 69; Zusammensetzung der 62, 67.
- Holzkohlebrikett, Ausführung der Fabrikation von — aus Holzkohle, Stärkekleister und Salpeter 325, 326; Eigenschaften und Zusammensetzung von 325.
- Holzöle, Verhalten der — bei der Rektifikation 213, 214.
- Holzverkohlungsapparate 92, kontinuierliche 128. — siehe auch Verkohlungsöfen und -retorten.
- Holzverkohlungs-gleichung 32.
- Holzverkohlungsversuche nach Violette 35.
- Kalkacetat**, Harzgehalt des 167.
- Herstellung von — aus den wässrigen Lösungen: Eindampfung der — Lösung in mit Feuer beheizten offenen Pfannen 226; Verdampfleistung pro 1 m Heizfläche 227; Eindampfpfannen, geschlossene — zur Konzentration von — -Lösungen unter Druck oder Vakuum und mehrfacher Verdampfleistung 229, Beheizung durch kostenlose Wärme, aufgespeichert in Abgasen, Holzentgasungsprodukten 234, Dampfökonomie 232, 233, Druckunterschiede in den einzelnen Verdampfern 232, Erklärung der Wirkungsweise 229, 230, Simple effet, Double effet, Triple effet 232; Eindampfpfannen, offene für Dampfheizung (Fig. 35, 36) 227, 228, Verdampfleistung pro 1 m Heizfläche 227; Eintrockenapparate, Dünnschichtetrockner, System F. H. Meyer, Hannover-Hainholz (Fig. 38) 240, mechanisch wirkende — für Kalkacetatbrei 239, für Kalkacetatlösungen 239; Plandarre zum Fertigtrocknen 236, Abhängigkeit der Plandarre 237, von der Witterung 238; Ketonbildung bei zu hoher Trockentemperatur 225; Krustenbildung in den offenen Abdampfpfannen 236; Löslichkeit von — in Wasser 224, 225; Normal. Wassergehalt des 225; Teerbildung in K-Lösungen durch Oxydation 226; Verdampfung der konzentrierten — Lösung bis auf Breisubstanz 234, 235; Verwendung des — zur Herstellung von Aceton 274 bis 292, von Essigsäure 246 bis 274; Trockenapparat für —, System F. H. Meyer 241.
- Kalkacetatlösungen 169, 172, 178, 185; mechanische Trockenapparate für 239; spez. Gewicht und Prozentgehalt von 335.
- Kalkacetatuntersuchung 331 bis 335; Bestimmung nach Fresenius 332.
- Kalkmichtabelle 330.
- Kienöl, Analyse des 396.
- Kienöl, fraktionierte Destillation des Roh-K. in Vakuumkolonnenapparaten (Fig. 49) 314, 315; Gewinnung von Roh-K. 308; Raffinierung des Roh-K. durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom 311; Waschen des mit Dampf destillierten — mit Chemikalien (F. g. 48) 312, 313; Zusammensetzung des Roh-K. 310.
- Kohlenwasserstoffe in den Holzgasen 34.
- Koksbildung aus den Destillaten 108, 156.
- Kolonnenapparate, Einführung der 4, 7.
- Kondensationsanlage 108, 154; zentrale 103, 155.
- Kontinuierliche Rektifikation von Aceton, Essigsäure, Holzgeist 9.
- Anfarbeitung des Rohformaldehydes nach dem Verfasser 321; — Isolierung des Methylalkohols aus Rohholzgeist 220—222; — Rektifikation von Holzgeistlösungen (Fig. 34) 210, — von Rohaceton 293, — von Rohessigsäure 272 bis 274; — Verkohlungsapparate 9, 135.
- Kreosot, Gewinnung v. Rein-K. 302, von Roh-K. 300.
- Kreosotöle 299.
- Kühler aus spiralförmigem Rohr 157; mit senkrechten Rohrbündeln 156, 158, mit wagerechten 156; verschiedene Formen der 157.
- Kühlflächen, Berechnung der 155.
- Kühlvorrichtungen, Beanspruchung der 153; für Holzdestillate 153.

- Lagerung des Holzes 81.
Laubholzteer, siehe Teer.
Lignin, Ausbeute aus 33.
Ligningehalt des Holzes 12.
Linde, Vakuumverfahren
Dr. v. d. 258, 259.
Literatur, ältere — über
Holzverkohlungen 2.
Luftzufuhr zu Verkohlungs-
öfen 102.
Meilerofen, amerikan. 8.
Methylacetat, Bestimmung
des 368.
Methylalkohol 207, 219;
Analyse des reinen 382;
Bestimmung des — im
Rohholzgeist 360, 361;
kontinuierliche Isolierung
des — aus Rohholzgeist
220—222; Ausbeute an
223; periodische Isolie-
rung des 216—219.
Nadelholz, Trennung der
Destillationsprodukte aus
— und Aufarbeitung der
Destillate 307.
Nadelholzteer, Bildung des
59; Isolierung des — aus
den Destillaten 308; Un-
terschiede der Entstehung
und in der Zusammen-
setzung von Laubholzteer
und — 305; Zusammen-
setzung und Entstehung
des 60, 61, 293.
Natriumacetat als Rohmate-
rial für Essigsäure 246,
247; Herstellung von —
aus Essigsäure 245, aus
essigsauerm Kalk 244,
aus Holzessig 242, 243;
Kristallisation des 244;
Schmelzen des 243.
Natriumacetatlösung 335;
Filtration von 244; Ver-
dampfung der 242.
Natriumacetatschmelzappa-
rat 243.
Nutzeffekt der Holzgasgene-
ratoren 141.
Nutzholz 30.
Öfen nach Müller 8, 99;
nach Reichenbach 6,
8; nach Schwartz 8.
Ofen zum Verkohlen des
Holzes 8.
Olivenkernverkohlungen 11,
145.
Pech, Ablassen des 298.
Perioden, die verschiedenen
— bei der Verkohlungen 33,
38.
Periodische Zersetzung des
Kalkacetates mit flüssiger
Salzsäure 248, 249.
Raffinierter Holzgeist 207.
Rauchgase, Wärmegehalt
der 91.
Reinmethyl, Analyse des 382.
Rektifikation von Essig-
säure: Apparat zur — von
Rohsäure (Fig. 42) 265;
kontinuierliche — der
Rohessigsäure 272—274.
— von Holzgeist 193—224;
Ausführung der 199—206;
Erklärung der — in Kolon-
nenapparaten 203; Erklä-
rung der — von Flüssig-
keiten 199—202; Gesetz-
mäßigkeiten der 194 bis
202; Vorgänge bei der —
nach Dossios 195, nach
Naumann 194, bei der
— von schwachen Methyl-
alkohollösungen (Fig. 27
und 28) 197—198.
Rektifikationsresultate 269,
270.
Rektifikationsrückstände,
Aufarbeitung der 272.
Rektifikationsvorgänge 267,
268.
Rektifizierapparate, Bauele-
mente der 204, 205; Wir-
kung der 205.
Rentabilität, Aussichten der
— bei der Verkohlungen
von Sägemehl 147.
Retorten, amerikanische 8;
Gröndal-9; Hessel-9;
liegende, kontinuierliche
(Gröndal) 99; liegende
— für kleine Füllungen
8, 98, 128; liegende — mit
mechanischer Befüllung
und Entleerung für große
Füllungen (System F. H.
Meyer) 130, 131; mit
Rührwerk versehene 148,
149; rotierende 148, 150;
stehende, bewegliche 98,
133; stehende, mit Jalou-
sie-Einsatz versehene 152;
zum Destillieren aus
flachen Schichten 151.
Retortenofen nach Müller
99.
Retortenraummeter 25.
Rodemaschine, amerika-
nische 29.
Rohaceton, Ausbeuten an —
bei den verschiedenen
Verfahren 288; kontinuier-
liche Rektifikation 293;
Ölausscheidung aus dem
289; Raffinierung des —
durch Rektifikation 289;
Verteilung der Fraktionen
290, 291.
Rohessigsäure. Apparat zur
Rektifikation von (Fig.
42) 265; einfache Redestil-
lation der 264; erreich-
bare Konzentration der
252; fraktionierte De-
stillation der — in Kol-
onnenapparaten zur Her-
stellung von Eisessig oder
Speiseessigsäure 264;
Kontinuierliche Rektifi-

- kation der 272—274; Raffinierung der 263.
- Rohformaldehyd, kontinuierliche Aufarbeitung des — nach dem Verfasser 321; periodische Aufarbeitung 321.
- Rohholzgeist 207.
- Rohkienöl, fraktionierte Destillation des — in Vakuumkolonnenapparaten (Fig. 49) 314, 315; Gewinnung von 308; Raffinierung des — durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom 311; Zusammensetzung des 310.
- Rohmaterial der Holzkohlung 11, 46; Untersuchung des 328—330.
- Sägemehl als Rohmaterial der Holzkohlung 7, 31, 145, 146.
- Sägemehlabbfälle, Verwertung von 30, 145.
- Salzsäure, Zersetzung des essigsäuren Kalkes mit 247, 248, 249, 250, 251.
- Saugvorrichtungen, Einfluß der — auf die Ausbeute 164.
- Schwefelsäure 31; Praktische Ausführung des — -Vakuumverfahrens mit F. H. Meyers Apparaten (Fig. 41) 261; Zersetzung des Kalkacetates mit konz. 251—262.
- Selbstkohlung 33, 34, 39.
- Simple effet 232.
- Sortierung des Holzes 27.
- Spez. Gewicht des Holzes 21.
- System der heute gebrauchten Verkohlungsapparate 112.
- Tabellen über Alkoholgehalt des Holzgeistes 347.
- Teer. Analyse des —, der Teeröle und des Kienöles 393/399.
- Aufarbeitung des bei der Verkohlung von harzfreiem Laubholz und harzhaltigem Nadelholz erhaltenen Rohtees bezw. der Teeröle 293—315;
- Laubholzteer: Absetzteer, Aufarbeitung des 294; Ablassen des Peches 298; Ausführung der Teerdestillation 297; Destillation des Teeres mit direktem Feuer 296, Apparate hierfür (Fig. 46) 295; Entwässerung des Laubholztees 294; Entwässerung in mit Dampf beheizten Blasen (Fig. 40) 294; Entteerung der Destillate, Kreosotöle 299; Gewinnung von Reinkreosot 302, von Rohkreosot 300; Produkte der Teerdestillation 299; Weiterverarbeitung der Teerdestillate 299, Zusammensetzung des Absetztees 57, 293.
- Blasenteer: Aufarbeitung bezw. Entsäuerung des 303, 304; Eigenschaften des 303; Unterschiede des — vom Absetzteer 303; Zusammensetzung des Blasenteeres 58, 293.
- Nadelholzteer: Aufarbeitung des — und der Nadelholzteeröle 304; Isolierung des — aus den Destillaten unter Gewinnung von Rohkienöl und den wässrigen Anteilen 308; Unterschiede der Entstehung und in der Zusammensetzung von Laubholzteer und — 305; Trennung der Destillationsprodukte und Aufarbeitung der Destillate 307; Vorgänge bei der trockenen Destillation von harzhaltigem Nadelholz 305, 306; Zusammensetzung und Entstehung von 60, 61, 293; Kienöl, Waschen des mit Dampf destillierten — mit Chemikalien (Fig. 48) 312; Rohkienöl, fraktionierte Destillation des — in Vakuumkolonnenapparaten (Fig. 49) 314, 315; Raffinierung des — durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom 311; Zusammensetzung des 310; Schema der Laubholzteeraufarbeitung 301.
- Teer, Zusammensetzung von Absetz-, Blasen- und Nadelholzteer 293.
- Teeröle 304.
- Temperatur der Holz Trocknung 82, 83.
- Thermolampe 3.
- Trebertrocknungsgesellschaft 145.
- Triple effet 232.
- Trockenapparate, mechanische für Kalkacetat 239.
- Trocknen, Wärmeaufwand beim — von Holz 83, 84, 86.
- Trocknung des Holzes 81, 83, 86.
- Vakuumschwefelsäureverfahren, Ausbeute an Rohessigsäure bei dem 262.
- Praktische Ausführung des — mit F. H. Meyers Apparaten (Fig. 41) 261.

- Vakuumpumpe 178.
- Vakuumverdampfapparate, Druckunterschiede in den einzelnen Körpern von 232; Erklärung der Wirkungsweise von 229.
- Vakuumverfahren, Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Zersetzung durch Anwendung des — Dr. v. d. Linde 258, Vorteile und Nachteile desselben 259.
- Verdampfapparate für Kalkacetatlösungen 226, 227, 229, 240 (siehe auch Kalkacetat)
- Verdampfleistung von Eindampfpfannen 226, 227.
- Verdampfungswärme von Holzessig 171.
- Verdünnungsverfahren, Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Zersetzung durch Anwendung des — Dr. Behrens 258, Vorteile und Nachteile des Verfahrens 259.
- Verkohlung des Holzes 92 bis 164.
- Verkohlungsapparate 9, 92. — Bauelemente der 93; Baumaterial der 94; Destillationszeit der 97, 98; Dimensionen und Leistungen der 95; Einmauerung von 106, 107; fast kontinuierliche 126; fast kontinuierliche und liegende 127; fast kontinuierliche und stehende 131; französische 134; gemauerte 113; Größe der 97; kontinuierliche 135; kontinuierliche nach Gröndal 135; periodisch arbeitende 113; für Scheitholz 113; stehende 132; stehende und bewegliche 132; stehende und kontinuierliche 139; stehende mit unterer Entleerung 131; System Meyer 129, 130, 131; zur Verarbeitung amorpher Holzabfälle 145.
- Verkohlungsöfen, bosnischer 125; „Carbo“ 122, 123; nach Dromart 125; nach Leschhorn 119; nach Müller 119, 120; schwedischer, nach Ottolinska 117; n. Schwartz 115, 116; nach System Reichenbach 118.
- Verkohlungsöfen, amerikanische 114; aus Schmiedeeisen 122; Beheizung der — mit Feuergasen 115, Beheizung von — durch einen Doppelmantel aus Mauerwerk 121; schmiedeeiserne und stationäre 121; schmiedeeiserne und transportable 121; Wärmezufuhr zu — durch Kaloriferen 118.
- Vorwärmung des Holzes 89, 90.
- Waldraummeter 25.
- Wärmeaufwand beim Trocknen von Holz 84, 86; bei der Destillation von Holzessig 172.
- Wärmemengen, in den Kühlern zu entziehende 153.
- Wärmequellen, kostenlose, bei der Destillation des Holzes 88, 101, 234; kostenlose, zu Destillations- u. Verdampfzwecken 183, 234.
- Wärmeübertragung bei den Verkohlungsapparaten 96 97.
- Wärmezufuhr zu den Verkohlungsapparaten 100 bis 102, 104—107.
- Wassergehalt des Holzes 19.
- Weiche Hölzer 12.
- Wurzelstöcke, Ausziehen derselben 29, Spalten derselben 74.
- Zellulose, Ausbeute aus 12.
- Zellulosegehalt des Holzes 16, 33.
- Zerkleinerung des Holzes 27.
- Zersetzung des essigsäuren Kalkes mittels flacher Schichten 285, Apparat hierzu 286; des essigsäuren Kalkes mit Salzsäure 248 bis 251; mit konz. Schwefelsäure 251—262.
- Zersetzungsapparat des essigsäuren Kalkes nach der älteren Methode 280.
- Zersetzungsapparate, Beheizung der — durch direktes Feuer bei der Herstellung von Aceton 279; Beheizung der — mit Bleibädern 279.
- Zusammensetzung des Absetz-, Blasen- und Nadelholztees 293.
- von Formaldehyd des Handels 320; des Holzes 16; der Holzentgasungsprodukte 185; des mit dem D. R. P. 189303 erhaltenen Holzessigs 187; von Holzkohlebriketts 325; des amerikanischen Rohholzgeistes 82%₀ 208; des Rohkienöls 310.
- und Eigenschaften des Rohacetons 288.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von **G. Lutz** in Augsburg, **O. Heller** in Berlin, **Felix Kabler** in Galatz und anderen Fachmännern herausgegeben von Fabrikdirektor **Dr. Gustav Hefter** in Triest.

Erster Band: **Gewinnung der Fette und Öle.** Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren u. 10 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden GZ. 25

Zweiter Band: **Gewinnung der Fette und Öle.** Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren u. 19 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden GZ. 34

Dritter Band: **Die Fett verarbeitenden Industrien.** Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden GZ. 38.5

Vierter (Schluß-) Band: **Die Fett verarbeitenden Industrien.** (2. Teil.) Seifenfabrikation und Glycerinindustrie. In Vorbereitung

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Für Chemiker, Mediziner und Industrielle. Von Professor **F. Ulzer** in Wien und Dr. **J. Kliment.** 1906. GZ. 8

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachleute herausgegeben von Ing.-Chem. **Dr. E. Berl,** Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

Erster Band. Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. 1921. Gebunden GZ. 35

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. 1922. Gebunden GZ. 45

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Professor **Dr. E. Berl** in Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. 1921. Gebunden GZ. 9

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt von **Dr. P. Friedlaender.**

I. Teil.	1877—1887.	Unveränderter Neudruck 1920.	GZ. 40
II. Teil.	1887—1890.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 30
III. Teil.	1890—1894.	Unveränderter Neudruck 1920.	GZ. 40
IV. Teil.	1894—1897.	Unveränderter Neudruck 1920.	GZ. 50
V. Teil.	1897—1900.	Unveränderter Neudruck 1922.	GZ. 40
VI. Teil.	1900—1902.	Unveränderter Neudruck 1920.	GZ. 50
VII. Teil.	1902—1904.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 35
VIII. Teil.	1905—1907.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 70
IX. Teil.	1908—1910.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 65
X. Teil.	1910—1912.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 70
XI. Teil.	1912—1914.	Unveränderter Neudruck 1921.	GZ. 68
XII. Teil.	1914—1916.	Unveränderter Neudruck 1922.	GZ. 65

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie an Hand der deutschen Reichs-Patente dargestellt. Mit Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von Ing. **Adolf Bräuer** und Dr.-Ing. **J. D'Ans.**

Erster Band 1877—1917. Erster Teil. 1921. GZ. 60

Zweiter Teil. 1922. GZ. 72

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Handbuch der Holzkonservierung. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Marine-Oberbaurat **Ernst Troschel** † in Berlin. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit etwa 220 Textabbildungen. In Vorbereitung

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie und anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Von Professor Dr. phil **Carl G. Schwalbe** in Eberswalde und Chefchemiker Dr.-Ing. **Rudolf Steber** in Kramfors in Schweden. Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 34 Textabbildungen. 1922. Gebunden GZ. 20

Kondensation. Ein Lehr- und Handbuch über Kondensation und alle damit zusammenhängenden Fragen, auch einschließlich der Wasserrückkühlung. Für Studierende des Maschinenbaues, Ingenieure, Leiter größerer Dampfbetriebe, Chemiker und Zuckertechniker. Von Zivilingenieur **F. J. Weiß** in Basel. Zweite, ergänzte Auflage bearbeitet von Ingenieur **E. Wiki** in Luzern. Mit 141 Textfiguren und 10 Tafeln. 1910. Gebunden GZ. 12

Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch. Von Baurat **E. Hausbrand**. Sechste, vermehrte Auflage. Mit 59 Figuren im Text und 113 Tabellen. Unveränderter Neudruck. 1920. Gebunden GZ. 16

Das Trocknen mit Luft und Dampf. Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch. Von Baurat **E. Hausbrand**. Fünfte, stark vermehrte Auflage. Mit 6 Textfiguren, 9 lithographischen Tafeln und 35 Tabellen. 1920. Gebunden GZ. 8

Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate, mit Hilfe einfacher mathematischer Betrachtungen dargestellt von Baurat **E. Hausbrand**. Vierte, völlig neubearbeitete und sehr vermehrte Auflage. Mit 14 Textfiguren, 16 lithographischen Tafeln und 68 Tabellen. 1921. Gebunden GZ. 14

Hilfsbuch für den Apparatebau. Von Baurat **E. Hausbrand**. Dritte, stark vermehrte Auflage. Mit 56 Tabellen und 161 Textfiguren. 1919. Gebunden GZ. 6

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Dr. **Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität in Prag. In zwei Bänden. Erster Band: **Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Vierte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 360 Figuren im Text. Erscheint Anfang Dezember 1922

Der Betriebschemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Fabrikdirektor Dr. **Richard Dierbach**. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von Chemiker Dr.-Ing. **Bruno Waeser**. Mit 117 Textfiguren. 1921. Gebunden GZ. 10

Die **Grundzahlen (GZ.)** entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.