Zur technischen Chemie.

I.

Die Reinigung der Holzsäure so wie die Fabrikation des holzsauren Kalks nach technisch-chemischen Grundsätzen,

von

CHR. PHIL. PRÜCKNER

in Hof.

V o r w o r t.

In meinen frühern Verhältnissen schon, wo ich mich mit der Fabrikation der Holzsäure viel und im Grossen beschäftigte, setzte ich mir die Aufgabe, die Reinigung derselben von den in ihr enthaltenen fremdartigen Stoffen auf eine so wenig als möglich mit Umständen verknüpfte, kurze und wohlfeile, überhaupt dem Zweck als technisch-chemisches Product, überall und zu jeder Zeit entsprechende und auf grosse Massen anwendbare Weise zu bewerkstelligen. Dass dieser Gegenstand auch in unseren Tagen noch bedeutender Vervollkommnung und Aufklärung fähig sei und dessen bedürfe, lehren die von dem scharfsinnigen Hr. Dr. Reichenbach unlängst erst aufgefundenen neuen Stoffe, welche bei der Production dieser Säure vorkommen, und bei deren Reinigung eine Hauptrolle spielen. Zu jener Zeit aber, wo ich mich mit diesem Fabrikationszweige beschäftigte, waren solche noch ganz unbekannt, und da meine Absicht einzig und allein dahin ging, die erhaltene Holzsäure zum technischen Gebrauch, und insbesondere zur Darstellung essigsaurer Verbindungen anzuwenden, mithin einen ganz andern Weg als Reichenbach einschlug; so wurden jene

Körper, zumal insofern sie damals dem Techniker nur lästig, und nichts weniger als Vorthail bringend erschienen, nicht weiter in Untersuchung gezogen. Jetzt, wo die nähere Kenntniss dieser Producte, als des Kreosots, Picamars, Paraffins u. s. w. uns geworden ist, und die neuere Chemie andern Ansichten huldigt, wird die Methode, welche ich weiterhin angebe, ohne Zweifel bald noch mehr verbessert werden, indem man wahrscheinlich zu gewissen Scheide- oder Zersetzungsmitteln gelangen wird, um auch die letzte Spur fremdartiger Bestandtheile aus dieser Säure zu entfernen.

Ich will damit blos soviel sagen, dass der vorliegende, schon vor längerer Zeit von mir entworfene Aufsatz, lediglich ein Verfahren angiebt, welches für den technischen Chemiker nicht ohne Nutzen seyn dürfte; wenigstens ist es bereits vielfach praktisch durchgeführt worden, und hat sich jederzeit bewährt. In sofern es nun jedenfalls dazu dient, die Hauptarbeiten bei diesem Prozess abzukürzen und das erhaltene Product, schon in einem ziemlichen Grade der Reinheit darzustellen, will ich durch Bekanntmachung dieser Methode, um welche ich schon mehrmals, von Seiten der Besitzer oder Unternehmer chemischer Fabriken, angegangen wurde, nicht blos der Technik einen Dienst leisten, sondern zugleich auch dazu auffordern, die Mittel näher zu erforschen, und zur öffentlichen Kenntniss zu bringen, durch deren Anwendung diese für die Technik so wichtige Säure in ihrer völligen chemischen Reinheit, d. h. ganz ident mit reiner Essigsäure sich wird gewinnen lassen.

Was mich veranlasst, diese Bemerkungen vorauszusenden, ist das Bestreben, wesentlich wenigstens nichts dem chemischen Publicum mitzutheilen, was sich in der Ausführung nicht bewahrheitet. Leider lesen wir in technischen Schriften sehr häufig Angaben, über die Darstellungsweise chemischer Producte, bei denen sich der Wunsch aufdrängt, sie möchten nicht gedruckt worden sein, indem sie zu nichts dienen, als den Praktiker der sie in Anwendung zu bringen versucht, entweder in unnütze Kosten zu versetzen, oder mindestens die Zeit beklagen zu lassen, welche dabei verschwendet wurde.

Viele technische Chemiker haben sich schon längst mit Raffination der Holzsäure, in verschiedener Weise und im Grossen beschäftigt. Was unsere Nachbarn in Frankreich darin ge-

leistet, wo insbesondere von Mollerat in Pellerey bei Nuits grosse Anstrengungen darauf verwendet wurden, um durch Anlegung einer grossartigen chemischen Anstalt zur Fabrikation dieser Säure, solche im gereinigten Zustand nicht allein in Frankreich als Handelsproduct einzuführen, sondern auch einen Ausfuhrartikel daraus zu machen, so wie die Methode, welche er zur Reinigung anwendet, ist hinlänglich bekannt. Inzwischen lässt sich nicht wohl abschen, wesshalb Mollerat, dessen Verfahren darin besteht, aus holzessigsaurem Kalk und schwefelsaurem Natrum durch Tauschverbindung holzessigsaures Natrum zu erzeugen, und dieses durch nachheriges Rösten zur Zerstörung der empyreumatischen Antheile, auf reine Essigsäure zu bearbeiten, bei dieser Procedur stehen blieb, und durch einen Umweg dahin zu gelangen suchte, wohin man, wenn der holzsaure Kalk unmittelbar einer ähnlichen Behandlung unterworfen würde, auf viel kürzerem Wege gelangen musste. Zwar ist wohl zuzugeben, dass es bei der Arbeit im Grossen schwierig sei, ein bedeutendes Quantum holzsauern Kalks einer richtig geleiteten und vollkommenen Röstung zu unterwerfen, da dieses letztere Salz in höherer Temperatur nicht in Fluss kommt, wie das holzessigsaure Natron, welches aus dieser Ursache gleichförmiger behandelt werden kann, sondern vielmehr unförmliche zusammenbackende Massen bildet, deren Aussenseite schon ganz trocken erscheint, während der innere Theil noch viel Feuchtigkeit enthält, wesshalb diese Arbeit dem Fabrikanten leicht lästig und ungeeignet erscheinen konnte, und die hieraus entspringende Schwierigkeit, die in den holzessigsauren Kalk enthaltenen brandharzigen Stoffe durch Verkohlen zu zerstören, dürfte dann auch die Ursache sein, welche die Fabrikanten abhielt, sich statt des holzsauern Natrums, gleich unmittelbar des holzessigsauren Kalks, zur Reinigung und Ausscheidung jener Säure zu bedienen, auch abgesehen davon, dass der Fabrikant wenn gleich eine verbesserte Methode zu seiner Kenntniss kommt, nicht immer in der Lage ist, die bereits bestehenden Vorrichtungen, Apparate und Localitäten entsprechend verändern oder gar erneuern zu können, und daher gern bei dem einmal eingeführten Verfahren verbleibt, so lange er es noch einigermaassen für vorthellhaft hält. Wie ich indess durch eine zweckmässige Vorrichtung bei Anlegung der Oefen diese

Schwierigkeit zu heben, oder doch zu vermindern, so wie durch chemische Mittel die Zerstörung der *Empyreumata* zu unterstützen versucht habe, übergebe ich dem Publicum in nachstehender Abhandlung zur vorurtheilsfreien Prüfung.

Darstellung und Vorbereitung des holzessigsauren Kalkes.

Die rohe Holzsäure, sie mag nun aus harten Holzarten, als Buchen-, Eichen- oder Erlenholz, oder aus weichen Nadelhölzern gezogen sein, lässt sich nach der von mir aufgefundenen, für den technisch-chemischen Gebrauch praktischen und vortheilhaft anwendbaren Methode in folgender Weise dermaßen reinigen, und in jedem beliebigen Grade der Stärke erhalten, dass sie als fast chemisch reine Essigsäure, zu den meisten Zwecken benutzt werden kann.

Man sucht zunächst vor Allem, sämmtliches auf der Holzsäure aufschwimmende brenzliche Oel, und den damit vermengten Theer so viel als möglich auf *mechanischem Wege* zu trennen.

Dieses geschieht, nachdem die Holzsäure durch ruhiges Hinstellen, einige Tage abgelagert worden, am Besten folgendermaßen. Ich nehme ein Fass oder einen grossen Bottich, in welchen ich einen doppelten durchlöcherten Einlege-Boden anbringen lasse, nach Art eines Laugenfasses der Seifensieder, und nachdem solches zum Ablassen auf eine schickliche Unterlage oder Gestell gebracht worden, belege ich den Einlegeboden einige Zoll hoch mit Stroh, breite ein grobes Sacktuch, nach Form des Bodens geschnitten darüber, und bringe auf dieses eine 6 Zoll hohe Lage angefeuchteter Sägespäähne, welche mit einer Holzkeule gleichmässig, eben und mässig fest gestampft werden. Um das Aufsteigen und Herumschwimmen der Sägespäähne zu verhüten, bedecke ich sie mit einer etwa 4 Zoll hohen Lage gewaschenen Fluss- oder Quarzsandes. Hierauf wird eine beliebige Menge roher Holzsäure auf diesen Filtrirapparat, den ich *Seihebottich* nenne, gebracht, und, während die Säure langsam durchfließt, durch einen unten angebrachten Hahn abgelassen.

Ist die Holzsäure ganz oder zum Theil abgelauten, so giesst man von derselben auf diesen Filtrirapparat nach. Der

Theer bleibt auf dem Sande liegen. Wird dessen Menge zu gross, und das Durchseihen dadurch erschwert, welches jedoch sobald nicht geschieht, so schafft man ihn von oben mit einer Kelle fort, und wirft den etwa aufgerafften Sand, den man sodann durch neuen ersetzt, mit hinweg.

Nun bringt man die so vorbereitete Holzsäure in einen grossen geräumigen gusseisernen Kessel, den man bis etwa 10 Zoll unter dem Rande damit anfüllt, erwärmt sie und trägt während allmählicher Steigerung der Hitze so lange nach und nach von einer dünn gelöschten, vorher zur Absonderung fremdartiger Theile durch ein Haarsieb gegossenen Kalkmilch oder Kalkbrei hinzu, bis die Säure neutralisirt ist. Den Eintritt dieses Zeitpuncts erkennt man, ohne dass man sich des Lackmuspapieres zu bedienen nöthig hätte, schon an der Farbe der Flüssigkeit selbst, welche dunkler wird, und aus dem Schwärzlichbraunen in das Hochrothbraune übergeht. Hierauf setzt man noch einen starken Ueberschuss von Kalk hinzu und rührt dabei stets um. Auf 1 Eimer à 120 Pfund schon neutralisirter Holzsäure ist ungefähr $\frac{1}{2}$ Pfund gelöschter Kalk als Ueberschuss hinreichend.

Diese Uebersättigung mit Kalk ist *wesentlich nothwendig* und beruht nach meiner Erfahrung auf chemischen Grundsätzen des Processes. Der Kalk verbindet sich nämlich unter diesen Umständen, mit einem grossen Theile der empyreumatisch harzigen und öligen Substanzen in der Holzsäure zu theilweise unauflöslchen Verbindungen, die sich dann erst ausscheiden.

Während dem sucht man die Hitze der Flüssigkeit bis zum Siedepuncte zu steigern, wobei man öfters umzurühren hat, damit sie in Folge der obenaufsteigenden häufigen Schaumtheile nicht überlaufe. Hat sich der Schaum endlich gebrochen, so siedet man gelinde fort, und sucht mittelst eines geräumigen Seihelöffels oder einer Schaumkelle die sich bildenden Unreinigkeiten abzuschöpfen, und als unbrauchbar soviel als möglich während des Siedens zu entfernen. Die Lauge in dieser Weise bis ungefähr zur Hälfte ihres Umfangs eingesotten, wird dann zum Erkalten und Klären in Bottiche gebracht, und dort 30 bis 48 Stunden ruhig stehen gelassen. In diesem Zustande nenne ich sie *Rohlauge* oder *Lauge des ersten Sudes*.

Um diese sodann in *Feinlauge* oder *Lauge des zweiten*

Sudes zu verwandeln, wird sie, nach dem erforderlichen Abklären, vom Bodensatz abgelassen und in den indessen gehörig gereinigten oder in einen zweiten eisernen Kessel zurückgebracht, der Bodensatz aber auf ein Seihetuch geschüttet und zum Abtropfen bei Seite gestellt.

Zum zweiten Abdampfen dient wo möglich ein flacher, mehr pfannenartiger Kessel, dessen Höhe nicht über 14 Zoll, die Länge und Breite aber beliebig ist. Am vortheilhaftesten fand ich Kessel von 4—5 Fuss Länge und 2—3 Fuss Breite bei angegebener Höhe — weil Kessel von dieser Grösse am besten zu handhaben sind bei dieser Operation. Das Feuer brennt unter ihnen auf dem Rost eines Windofens an der schmalen Seite, und streicht unter dem Kesselboden hin gegen den nahen Schornstein.

Wenn die Lauge des zweiten *Sudes* erhitzt ist, so wird der noch in ihr enthaltene freie Kalk mit Holzsäure, so lange als geröthetes Lackmuspapier davon wieder ins Blaue gezogen wird, versetzt und genau damit neutralisirt. Hierbei nimmt man, nachdem die Neutralisation vollständig ins Werk gesetzt worden, neuerdings eine starke, wiewohl nicht so reichliche Abscheidung (von mir noch nicht näher untersuchter) brandharziger u. a. Stoffe, wie früherhin, wahr; diese steigen beim Sieden oben auf und werden vermittelst der Schaumkelle abgenommen. Ist diese Lauge des holzsauren Kalkes abermals auf zwei Drittel gegen die Hälfte eingesotten, so kann man sie, zur vollständigen Befreiung von den in ihr schwebenden Unreinigkeiten, durch ein ausgespanntes Leinwandfilter giessen, durch welches sie schnell hindurchläuft, oder noch besser in einen Klärbottich bringen, und dort erkalten und absetzen lassen.

Die in eben bezeichneter Weise vorbereitete Lauge, wird nun in den zuvor gereinigten flachen Kessel zurückgegeben, und bei gelindem Feuer bis zu einer Masse abgedampft, welche noch warm, die Consistenz von dickem Terpentin besitzt, nach dem Herausnehmen und Erkalten einer kleinen Probe zwischen den Fingern nicht mehr klebt, vielmehr anfängt beim Zerdrücken sich zu zerbröckeln.

Diese Arbeit erfordert gegen das Ende der Operation einige Vorsicht. Erstlich muss der Arbeiter, schon wenn die Lauge

anfängt, dicklich zu werden, dieselbe mit einem krückenartigen eisernen Instrument, von der Länge, dass er damit den ganzen Kessel überreichen kann, fleissig umrühren und zugleich das Feuer mindern oder doch so regieren, dass jedes Anbrennen der Salzmasse vermieden werde. Uebung lehrt hier bald, sich zurecht zu finden, und auch bei etwas raschem Feuer die rechte Consistenz treffen.

Der nunmehr halbtrockne holzessigsaurer Kalk wird hierauf aus dem Kessel geschöpft und auf ein Steinlager oder auf eiserne Platten zum Erkalten geworfen, wobei ein Arbeiter die grössern Stücke, so gut es gehen will, mittelst der angegebenen eisernen Krücke, in kleinere zu verwandeln sucht, so dass die grössten nicht mehr als etwa 2—3 Zoll Umfang haben. In dieser Form darf der holzsaure Kalk aber nicht zu lange an der Luft liegen, weil er stark Feuchtigkeit anzieht; man thut daher wohl, ihn so bald als möglich weiter zu verarbeiten.

Nunmehr beginnt nämlich die letzte Operation, *das Austrocknen und Rösten* dieses Salzes, welches ich in folgender verbesserter Weise bewerkstellige. Es wird indess gut sein, vor deren Auseinandersetzung, den dazu erforderlichen Röstofen zu beschreiben.

Röstofen.

Dieser *Röstofen* ist ein einfacher Wind- und Circulirofen, 7 bis 8 Fuss lang, $4\frac{1}{2}$ bis 5 im Lichten breit, von Ziegelsteinen erbaut. An den schmälern Seiten oder Wänden desselben ist 6 Zoll über der Sohle des Erdbodens, eine 8 Zoll breite, 12 Zoll hohe Aschengosse, welche mit einem Rost aus gestellten Backsteinen bedeckt ist. Der Feuerraum hat eine Höhe von 20 Zoll und ist auf dem Rost 10 Zoll breit. Ueber dem Feuerraum ist eine Wölbung von Ziegeln, so dass das Feuer nicht unmittelbar an die seithalb des Heerdes liegenden eisernen Trockenplatten spielen und dieselben zu sehr erhitzen kann. Der Raum unterhalb der Trockenplatte ist von dem Feuerheerd durch eine aus Ziegeln 3—4 Zoll hoch querüber laufende Zunge geschieden.

Zwölf Zoll über dem Zugcanal des Feuerheerdes werden eine Reihe $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss von einander abstehender eiserner Stangen gelegt, und auf denselben liegt die Trockenplatte auf.

Diese ist am besten aus Gusseisen, $\frac{1}{4}$ Zoll dick gefertigt, und richtet sich nach der Grösse des Ofens, in der Art, dass solcher auf der einen (kürzern) Seite bis an die Wölbung über der Feuergasse reicht, auf der andern 6 Zoll von der gegenüber stehenden Seite absteht.

Rings um die Platte wird nun der Ofen noch 10 Zoll hoch eben aufgemauert, zur Seite der Stirn- (längern) Mauer, aber Raum für die Eintragsthüren gelassen, welche man auf $2\frac{1}{2}$ Fuss berechnen kann. Diese Thüren sind 2 einander gegenüber stehende, damit man den ganzen innern Ofen gut übersehen kann, aus Eisenblech gefertigt, laufen in Angeln und haben in ihrer Mitte einen Schieber, um den von dem holzsauren Kalk aufsteigenden Dämpfen Ausgang zu verstatten und einen gelinden Luftzug zu veranlassen.

Eine auf der Endseite der Platte aufgemauerte, oder aus Thonplatten errichtete Wand scheidet den ganzen Trockenplatz von den um ihn herum sich führenden Rauchgang.

Auf die Ofenmauer sind nun abermals Eisenstäbe aufgelegt, und auf diesen liegt eine zweite Eisenplatte, die den Trockenraum schliesst oder bedeckt. Diese Platte kann, da sie vom Feuer nie berührt wird, auch aus geschlagenem Eisen bestehen, oder durch Thonplatten ersetzt werden, welche unter einander gut verkittet sind.

So wie nun der untere Trockenkasten angerichtet ist, so steht über demselben, nur durch den Rauchcanal geschieden, ein zweiter oberer, nur dass derselbe um so viel seitwärts errichtet wird, als von dem herumcirculirenden Rauchcanal auf der gegenüberstehenden Seitenwand Raum erhält.

Die Wärme streicht sowohl unter- als oberhalb der Trockenkästen herum, und geht, nachdem sie abgesetzt ist, in den Rauchfang über, der an der Seite des Ofens sich befindet, und mit einer Klappe verschlossen werden kann. Es steht ganz in dem Ermessen des Fabrikanten, Abänderungen in dem Baue des Trockenofens anzubringen, oder selbigen auch zugleich mit von dem Feuer des Siedeofens abgehender Hitze beheizen zu lassen, was am vortheilhaftesten ist, sobald der nöthige Raum es nur gestattet.

In diesen Trockenräumen wird die Hitze gewöhnlich zu einer Temperatur von 60—90° R. gesteigert. Als Brennma-

terial dient am besten Torf, da solcher keine schnelle, wohl aber eine anhaltende und gleichförmige Wärme giebt.

Röstung des holzsauren Kalkes.

Ist der Ofen angeheizt und gleichmässig durchwärmt, so lässt man das flammende Feuer abgehen, oder unterhält dasselbe nur klein. Wenn man sich des Holzes als Brennmittel bedient, so schliesst man seine Zuglöcher, öffnet jedoch anfangs die Schieber der Eintragsthüren, zur Ableitung der entstehenden Dämpfe aus dem im Austrocknen begriffenen holzsauren Kalke; denn wollte man diese schliessen, so würde kein hinreichender Luftwechsel Statt finden und das Austrocknen daher weit langsamer und schwerer vor sich gehen.

Auf die Trockenplatten wird vor dem Anzünden des Feuers der nach obiger Angabe aus dem Ausdampfkessel kommende holzsaure Kalk, anfangs nur 2 Zoll hoch, später aber, wenn das erste eingetragene Quantum schon etwas trocken geworden ist, 4 — 5 Zoll hoch, eben ausgebreitet, der angegebenen Wärme 24 Stunden lang ausgesetzt, und während dieser Zeit einigemale gewendet. Später, wenn die Masse schon ziemlich fertig trocken erscheint, vermehrt man durch ein erneuertes Feuer die Hitze in den Behältern bis gegen 100 Grad und sucht bei dieser hohen Temperatur das Austrocknen, das jetzt mehr einem Ausdorren oder gelindem Rösten gleichkommt, zu vollenden.

Diese Masse ist fertig und zur weitem Verarbeitung geschickt, wenn solche folgende Eigenschaften besitzt. Sie muss, vorher erkaltet, vollkommen trocken, spröde, leicht zerbrechlich und zerreiblich erscheinen, mit schwärzlichen kohlenähnlichen Puncten oder Streifen vermengt sein, zwischen welchen sich wiederum weissere Flecken von trocknen, gleichsam ausgewittertem Salze (holzsaurem Kalke) zeigen. Eine Lösung des zerriebenen Salzes in der 4- bis 6fachen Menge heissen Wassers, hat jetzt eine hellbraune, ins Schwärzliche spielende Farbe, während dieselbe früherhin, vor der Darrung, mehr rothbraun aussieht.

Bei dem zuletzt angewandten Grade von Hitze muss man sich hüten, solche so hoch zu steigern, dass die geröstete Masse anfängt, Dämpfe von Rauch zu entwickeln, wobei Essigsäure zersetzt wird; daher fleissiges Nachsehen und öfteres

Umrühren nöthig ist. Auch muss man vorsichtig sein, dass kein Feuerfunke hinein kommt, denn der holzsaure Kalk hat, gleich dem Bleizucker, die Eigenschaft, sobald das kleinste Theilchen davon in Berührung mit brennenden Körpern kommt, leicht Feuer zu fangen und das Glimmen fortzusetzen, und selbst Entzündung zu bewirken, wodurch leicht das ganze fertige Präparat zerstört werden könnte.

Die in solcher Weise durchgeführte Behandlung des holzsauren Kalkes vermittelt allmählicher Austrocknung und Darrung hat, wie mir die Erfahrung gelehrt, wesentliche Vorzüge vor der Röstung des Salzes in offenen Kesseln. Es wird, bei vorsichtiger Leitung der Operation, durchaus keine Zerstörung von Essigsäure, die bei der letztgenannten Methode fast unvermeidlich ist, verursacht; der Arbeiter hat das Präparat während des Fortgangs des Processes ganz in seiner Gewalt, und mit wenigem Aufwande von Brennmaterial und Zeit können mehrere Centner in verhältnissmässig grossen Vorrichtungen, ohne viele Mühe, auf einmal bearbeitet werden.

Dieser Process erstreckt sich auch nicht allein auf blose Entfernung der Feuchtigkeit aus dem holzsauren Kalke, vielmehr wird dabei beabsichtigt, zugleich eine chemische Einwirkung, durch die anhaltend gesteigerte Wärme, darauf auszuüben. Vor der Hand muss ich zwar meine Ansicht, dass die darin enthaltenen, durch die trockne Destillation gebildeten Stoffe, welche erst in neuerer Zeit durch die verdienstvollen Forschungen Reichenbach's so scharfsinnig ermittelt und beleuchtet worden sind, von der Wärme theils verflüchtigt, theils auch wirklich zersetzt und in Moder, Wasser u. s. w. umgewandelt werden dürften, als noch unentschieden und nicht gehörig festgestellt betrachten: so viel ist jedoch gewiss, dass der holzsaure Kalk vor und nach der Darrung sehr verschiedene Eigenschaften besitzt. Nach derselben ist dieses Salz nämlich bei Weitem nicht mehr so hygroskopisch, als zuvor; nach Auflösung, Filtration und wiederholter Verdampfung erhält man jetzt ein weit reineres Product, als vorher, und auf dem Filter bleibt eine harz- und moderartige Materie zurück, deren Bestandtheile ich jedoch nicht näher untersucht habe.

Hat nach der vorangegebenen Methode der Fabrikant sich eine beliebige Menge holzsauren Kalkes bereitet, so hat die

Abscheidung einer gereinigten Holz- und Essigsäure

keine Schwierigkeiten mehr. Man verfährt dann in folgender Weise:

In eine gusseiserne Destillirblase, welche am vortheilhaftesten zu dieser Operation den Umfang von 30 Maass Wasser (zu 2 Pfd. Wiener Gewicht) hält, gebe man 20 Pfd. (Wien. Gew.) trocknen, grüßlich verkleinerten holzsauern Kalk, und giesse darauf 5 Pfd. Wasser, welches man vermittelst eines hölzernen Spatels gut mit dem Salze vermischt. Diese Arbeit wird am besten auf den Abend verlegt und zur gegenseitigen Einwirkung das Ganze über Nacht stehen gelassen.

Am folgenden Tage giebt man sodann, unter stetem Umrühren, damit die Masse nicht zu sehr aufsteigt, ein Gewicht von 20 Pfd. englischer, vorher mit 5 Pfd. Wasser verdünnter und wieder erkalteter Schwefelsäure hinzu, und kittet den Helm auf. Der Helm kann von gutem, reinem Zinn gearbeitet sein und mit einem Kühlapparat verbunden werden, dessen Röhre ebenfalls von reinem Zinn ist. Besser als zinnerne Helme erscheinen mir indess Helme von Steingut, oder von gebrannter *nicht durchschwitzender* Thonmasse, deren ich mich bediene. Bei den zinnernen Helmen hat man sich nämlich nicht blos vor Verunreinigung der Säure, sondern auch vor dem Schmelzen des Randes im Blasenhalse in Acht zu nehmen, was zwar einigermaassen dadurch zu verhüten ist, dass man das Zinn nicht unmittelbar mit dem Metalle der Blase in Berührung kommen lässt, sondern einen in Alaunwasser gelegten und getrockneten Leinwandstreifen dazwischen einkittet, über welchen der Helm aufgestürzt wird. Die Lutirung geschieht am besten mit Lehm, dem etwas feiner Sand zugemengt worden.

Dergleichen Blasen von angegebener Grösse muss der Fabrikant mehrere besitzen, wovon je 2 durch ein Feuer geschürt werden. Grössere Blasen halte ich nicht für so vortheilhaft, indem ein zu grosses Hanfwerk in der Blase gegen das Ende der Destillation leicht eine Zersetzung und Brandigwerden der Essigsäure veranlasst, in Folge der Zerstörung, welche ein Theil der den Boden berührenden Masse erleidet, che noch in deren Mitte alle Säure ausgetrieben ist.

Die Destillation selbst beginnt bei gelindem Feuer und wird ohne steigende Hitze so lange fortgesetzt, bis durch überge-

hende stärker brandig riechende und ins Gelbliche fallende Flüssigkeiten Anzeige geschieht, dass sie zum Ende gehe. Die letzten Theile der Holzsäure auszutreiben, lohnt die Mühe nicht, indem das Educt zu unrein wird, und wird solche zu weit getrieben, so sublimirt sich selbst Schwefel mit auf.

Von den angewendeten 25 Pfd. holzsauren Kalkes gewinnt man im Ganzen 25 — 27 Theile Säure. Der in dem Destillationsgefäße zurückbleibende Gyps lässt sich leicht herausschaffen und entfernen. Er enthält etwas freie Säure, welche ausgelaugt und noch anderweitig benutzt werden kann.

Bei dem Eintragen der Schwefelsäure auf den holzsauren Kalk wird man einen stechenden, zugleich aber auch schweflichten Geruch bemerken, der auch die zuerst übergehende schwächere Säure besetzt; dieser entsteht aus einer partiellen Zersetzung der Schwefelsäure durch die brenzlichen Stoffe des holzsauren Salzes, in Folge dessen sich schwefligsaures Gas entwickelt. Aus dem Grunde enthält auch die zuerst übergegangene Säure jederzeit etwas schweflige Säure. Um den Gehalt derselben in dem sämmtlichen Destillat möglichst zu mindern, nimmt man das zuerst übergehende Zehntel desselben besonders ab; das nachfolgende Destillat stellt sodann die zum technischen Gebrauch bestimmte gereinigte Holzsäure so lange dar, bis gegen das Ende der Destillation die Säure anfängt, nicht mehr ganz ins Wasserhelle überzugehen. Der hierauf übergehende letzte Antheil wird demnach ebenfalls wieder abge sondert und, mit dem zuerst übergegangenen vermischt, zur ferneren Reinigung aufgehoben.

Die so erhaltene Säure besitzt gewöhnlich ein spec. Gew. von 1,045—1,050, ist hell und wasserklar und zeigt nur noch eine Spur von dem ursprünglichen, empyreumatischen Geruch; sie enthält indess jederzeit etwas schweflige Säure, und hat desshalb eine gewisse stechende Beschaffenheit, die sich aber verliert, wenn sie längere Zeit in unverschlossenen Gefäßen an der Luft gestanden, indem sich jene Säure in Schwefelsäure umwandelt.

Es wird bei der angegebenen Gewichtsmenge der Materialien nicht entgehen, das zur Zersetzung des holzsauren Kalks ein Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt worden ist, da auf hundert Theile des trocknen Salzes schon 62 Theile Säure,

nach stöchiometrischem Werthe berechnet, hinreichend sein müssten. Allein gerade in den hier angegebenen Verhältnissen liegt zum Theil die Eigenthümlichkeit meiner Methode; und ich muss ganz besonders darauf aufmerksam machen, dass ich gefunden habe, wie die Schwefelsäure, wenn man einen Ueberschuss derselben auf den holzsauren Kalk wirken lässt, das kräftigste der mir zur Zeit bekannten Mittel ist, um die in der rohen Holzsäure befindlichen empyreumatischen Stoffe zu zerstören, oder zu zersetzen, in welcher Beziehung mehrere Chemiker, z. B. Stolze in seiner Schrift: *gründliche Anleitung die rohe Holzsäure zu reinigen u. s. w.*, entweder ganz fruchtlose oder doch viel weniger leistende Reinigungsarten aufgestellt haben.

Auch die Methode, den holzsauren Kalk vorher der Darrung zu unterwerfen, und dadurch die Röstung im offenen Kessel über freiem Feuer abzuschaffen, ist eine wesentliche Verbesserung. Denn bei jener Methode tritt nur ein unbedeutender oder gar kein Verlust durch Zerstörung von holzsaurem Salz ein, nicht zu gedenken, dass die Darrung mit weit weniger Aufwand von Zeit, Brennmateriel, Mühe und Sorgfalt für den technischen Chemiker verbunden ist.

Zum technischen Gebrauch, insbesondere zur Fabrikation des Bleizuckers und des essigsäuren Kupfers, ist eine nochmalige Rectification nicht nöthig, indem man auf nachfolgende Art leicht die schweflichte und beiläufig die Schwefelsäure entfernen kann. Man löst nämlich in einem Theil derselben durch Digestion Silberglätte in hinreichender Menge auf, um flüssiges, basisches, essigsäures Blei zu erzeugen. Von dieser zuvor abgeklärten Flüssigkeit tropft man sodann in eine abgewogene Menge (etwa 1 Pfund) der erhaltenen Holzsäure langsam soviel ein, bis kein Niederschlag von schwefelsaurem Blei sich mehr bildet. Nach dem verbrauchten Quantum berechnet man nun das ganze für eine gegebene Menge destillirter Holzsäure erforderliche Gewicht der holzsauren Bleilösung, mischt beide Flüssigkeiten, lässt die Säure durch Absetzen klären, und verwendet solche dann zum gewöhnlichen Gebrauch. Sie enthält etwas schwefelsaures Blei aufgelöst, welches bei der Fabrikation des Bleizuckers wenig oder nichts schadet.

Ich habe nun noch anzugeben

die weitere Reinigung der Holzsäure

für chemische und pharmaceutische Zwecke, um sie mit andererseits gefertigter concentrirter Essigsäure völlig ident zu erhalten. Zu diesem Endzweck entfernt man die schweflige Säure der einmal destillirten Holzsäure mittelst einer kurzen Digestion mit etwas fein gepulvertem Braunstein und wenig Holz oder Thierkohle. Ein Pfd. Braunstein und $\frac{1}{2}$ Pfd. Thierkohle ist auf eine Menge von 25 bis 36 Pfd. Holzsäure meistens hinreichend. War diese längere Zeit gelagert, und besonders die Darrung des holzsauren Kalks vollkommen durchgeführt, so fand ich, dass Braunstein schon allein hinreicht, allen empyreumatischen Geruch verschwinden zu machen, ohne dass man noch nöthig hätte, Kohle hinzuzufügen. Die Flüssigkeit wird, wenn aller Geruch verschwunden ist, was bereits nach Zeit von 12 Stunden geschehen ist, von dem Bodensatz abgossen und aus Retorten, durch wiederholte Destillation, bis beinahe zur Trockenheit nochmals rectificirt. Hierbei geht die Säure fast vollständig rein und hell über, riecht durchdringend, von Nebengeruch frei, nach Essigsäure, und erreicht ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,042 bis 1,049, oder von 70 bis 80 nach Beck's Areometer, und kann zu allen chemischen Arbeiten, gleich der reinsten Essigsäure, benutzt werden. Für den Handelsgebrauch versetze ich solche, nach der Weise französischer Fabrikanten, noch mit $\frac{1}{2}$ Quant. Essigäther auf 1 Pfd. Säure, durch welche Beimischung ihr Geruch eigenthümlich angenehm und erfrischend wird.

N a c h t r a g.

Aufmerksam gemacht durch ein Schreiben des Herrn A. Richter, Fabrikanten chemischer Producte zu Königssaal in Böhmen, welcher über die Mittheilung meiner Methode der Holzsäurereinigung mit mir in Correspondenz getreten und, nachdem ich ihm Proben dieser Säure überschickt hatte, mir anzeigte, dass „wenn die auf erwähnte Weise gereinigte Säure mit kohlen-säurem Kali neutralisirt, und mit mässig starker Aetzkali-lauge sodann versetzt würde, sie sich immer noch deutlich „gelb färbte, mithin von dem oxydablen Körper, der dem Holz-„essig so hartnäckig anhängt, doch noch nicht vollkommen be-

„freit sei“ — habe ich im Verlauf dieses Sommers neue Versuche angestellt, über die Mittel, wodurch dieser Umstand zu beseitigen sein dürfte, nachdem ich bei wiederholten Prüfungen jene Angabe bestätigt gefunden hatte.

Dieses leicht oxydable Princip, wie Reichenbach solches nennt, war, wie erwähnt, früherhin nicht bekannt, und auch meiner Aufmerksamkeit entgangen. — Ich bin dadurch mithin von der vorher gehaltenen Meinung, dass meine gereinigte Säure vollkommen rein sei, zurückgekommen, obgleich nicht zu läugnen ist, dass die daraus gefertigten technischen Fabrikate denen aus durch Gährung entwickelter Essigsäure bereiteten in ihrer Anwendung nicht allein ganz gleichkommen, sondern rücksichtlich der Kostenberechnung noch vorzuziehen sind. Ein Anderes dürfte es in medicinischer Hinsicht sein — wo Calculation nicht als erste Bedingung der Fabrikation eintreten darf, und wo ich daher immer die durch saure Gährung gewonnene Essigsäure der durch trockne Destillation erhaltenen vorziehen würde.

Unter den zahlreichen Mitteln, welche ich anwandte, diesen Stoff zu entfernen, und welche ich, da sie nicht vollkommen zum Ziele führten, billig hier übergehe, will ich blos eins hervorheben, welches mir erst in diesen Tagen vorkam, und in der That beachtungswürdig erscheint. Es scheint der Gerbestoff zu sein, welcher hier hilft. Gereinigte Holzsäure wird von Galläpfelinfusion nicht getrübt und grünlich gefärbt, auch in längerer Zeit setzt sich jedoch nichts ab; wird indess die Lösung eines holzessigsauren Mittelsalzes, z. B. rohen holzsauern Kalks (oder holzsauern Kalis) mit geistiger Gallustinctur oder wässriger Gallusinfusion zersetzt: so erzeugt sich ein reichlicher dunkelpurpurröthlich gefärbter Niederschlag, der nicht blos gerbesaures Salz ist. Die vorher schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit wird bedeutend heller, durchsichtig wie alter Rheinwein, und liefert, filtrirt und zur staubigen Trockenheit abgedampft, dann mehrere Tage einer Temperatur von 70 bis 80° R. ausgesetzt, eine Salzmasse, die gegen das ursprüngliche Salz viel heller gefärbt erscheint. Wird diese nochmals in Wasser gelöst, oder wird die filtrirte Flüssigkeit vor dem Verdampfen sogleich mit etwas Thierkohle behandelt, und wie zuvor bemerkt damit verfahren: so fällt die Farbe des Salzes

36 Prückner, über die Reinigung der Holzsäure.

noch hellgelber aus und verliert allen Geruch. Dieses Kalksalz alsdann mit $\frac{3}{4}$ Schwefelsäure, die mit eben so viel Wasser verdünnt worden, durch Destillation aus einer Retorte bis nahe zur Trockenheit zersetzt, lieferte mir eine Säure, die wegen ihres Gehaltes an schwelliger Säure, noch mit etwas schwarzem Manganoxyd digerirt und rectificirt, ein spezifisches Gewicht von 1,060 besass und das Doppelte des angewandten Salzes an Gewicht betrug. Diese Säure, mit kohlenaurer Kalilösung neutralisirt und, wie oben bemerkt, mit etwas reiner, ungefärbter Actzlauge vermischt, zeigte keine Färbung mehr damit, und ist seit etwa drei Wochen ruhigen Stehens ganz ungefärbt geblieben.

Durch anderweitige Geschäfte abgehalten, habe ich diese Versuche noch nicht auf grössere Mengen ausdehnen können, werde aber diesen Gegenstand weiter verfolgen und die Ergebnisse dann bekannt machen. Vor der Hand liegt mir daran, ein Surrogat für die Galläpfel zu erhalten, da deren theurer Preis keine Anwendung im Grossen zulässt. Ich fand bereits, dass Absud von Eichenrinde ebenfalls jenen Niederschlag bildet, sowie Absud aus den jetzt im Winter abgefallenen Fruchtzapfen der Erle (*Betula alnus*) und es ist zu hoffen, dass auch andere gerbestoffhaltige Vegetabilien dieselbe Wirkung ausüben werden.

Inzwischen habe ich auch nicht unterlassen, auf Veranlassung einer schriftlichen Mittheilung eines der Herausgeber vorliegenden Journals, des Herrn Dr. Schweigger-Seidel, mehrere Sorten in dem Handel vorkommender gereinigter Holzessigsäure, auf jenen oxydablen Stoff, welcher das Fleisch roth färbt, zu prüfen, und habe in der That dessen Bemerkung bestätigt gefunden, dass derselbe auch hier noch nicht entfernt ist, abgesehen davon, dass ich in einer Sorte dieser Säure noch sehr deutliche Anzeichen von Schwefelsäure erhielt. Bei den zugleich empfohlenen Versuchen, ob nicht durch thierische Gallerte oder Eiweiss vielleicht jenes Princip sich werde entfernen lassen, entsprachen die Resultate meinen Wünschen zwar nicht, jedoch sind auch diese Versuche noch weiter auszudehnen, ehe ich ein bestimmtes Urtheil darüber zu fällen wage.

Hof, den 15. Januar 1835.