

## Versuch einer Theorie der Trockendestillation von Holz. I.;

von

Peter Klason.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> ist über vergleichende Destillationsversuche mit den wichtigsten Holzarten, Kiefer, Fichte, Birke und Buche, sowie Cellulose von diesen Holzarten, berichtet worden. Aus ihnen ergab sich unter anderem, daß zwei der wichtigsten Produkte der Trockendestillation, Methylalkohol und Essigsäure, ersterer ausschließlich, letztere teilweise von dem Ligningehalt des Holzes herrühren. Den thermischen Verlauf der Verkohlung versuchte man dadurch festzustellen, daß man ein vollständiges Wärmebilanzkonto für die Verkohlung aufstellte. Für Birkenholz z. B. enthielt dieses bei 0° ein Defizit auf der Seite der Verkohlungsprodukte von nicht weniger als 439,6 Kal., die also die Reaktionswärme der Destillation darstellen würden. Da die Reaktion jedoch in Wirklichkeit bei ungefähr 275° vor sich ging, muß hiervon die Wärme abgezogen werden, die dazu verbraucht wird, die Reaktionsprodukte auf diese Temperatur zu erhöhen, vermindert um die Wärme, die nötig ist, um das Holz auf dieselbe Temperatur zu erhöhen, welche Wärme zu  $243,6 - 93,3 = 150,3$  Kal. berechnet wurde. Die bei der Destillation freigemachte Wärme war also  $439,6 - 150,3 = 289,3$  Kal., was 5,9% der Verbrennungswärme des Holzes ausmachte. Es entspricht dies einer Temperaturerhöhung von über 800°. In Wirklichkeit hat man sie wohl nicht einige Dekaden Grade übersteigen sehen, aber die Unsicherheit der spezifischen Wärme bei so hoher Temperatur und der Wärmeableitung schien das erhaltene Resultat wenigstens nicht undenkbar zu machen. Folgender Umstand dürfte jedoch die Annahme eines Freimachens so großer Wärmemengen als unmöglich erweisen. Wenn nämlich

<sup>1)</sup> Klason, v. Heidenstam und Norlin, Teoretiska undersökningar rörande kolning af ved I och II, Arkiv f. kemi, Bd. 3, Nr. 1 und Nr. 10. Z. angew. Chem. 1909, S. 1205 u. 1910, S. 1252.

die Wärme, die beim Verkohlen frei wird, größer wäre als die, welche für die Erhöhung der Temperatur des Holzes auf den Verkohlungsunkt verbraucht wird, so würde in einem Ofen, in welchem eine größere Menge Holz durch zugeführte Wärme vollständig ausgetrocknet worden wäre, die zu Anfang des Verkohlens an einem Punkte freigemachte Wärme unbedingt akkumuliert werden, so daß schließlich ein größerer oder geringerer Teil wirklich die genannte hohe Temperatur erreichen würde, wobei die Reaktion mit fast explosionsartiger Geschwindigkeit verlaufen müßte, was bestimmt aller Erfahrung widerstreitet. Die freigemachte Wärme kann daher vermutlich ihrem Betrage nach nicht einmal so groß sein wie die, welche dazu verbraucht wird, um die Temperatur des Holzes auf den Verkohlungsunkt zu erhöhen, was nicht 100 Kal. übersteigen dürfte. Betreffs dieses Punktes war daher eine erneute Untersuchung vonnöten.

Die vorliegende Arbeit verfolgt indessen noch einen anderen Zweck. Man hat bisher keine Theorie gehabt, die als Anhaltspunkt bei den Versuchen hätte dienen können. Ohne eine solche kann man wohl zu Kenntnissen betreffs jedes einzelnen Falles gelangen, nicht aber zu einer Lehre von der Verkohlung in ihrer Gesamtheit. Mein Ziel ist es daher gewesen, die erste Grundlage für eine solche zu schaffen.

#### A. Verkohlungsmaterial und Verkohlungsapparat.

Das Verkohlungsmaterial bestand aus gesundem, geradfaserigem Birkenholz. Es dürfte angezeigt sein, darauf hinzuweisen, daß es bei derartigen theoretischen Versuchen besonders wichtig ist, völlig gesundes Holz anzuwenden, da die Essigsäuremenge bei Anwendung angegriffenen Holzes beträchtlich geringer ausfällt.

Der Verkohlungs-ofen bei den experimentellen Destillationen bei gewöhnlichem Druck, über die im Nachstehenden berichtet werden soll, war der bei den „theoretischen Verkohlungsversuchen“ verwendete mit Gasentnahme unten. Dieser Ofen ist absichtlich so konstruiert, daß eine Überhitzung der Retortenwände tunlichst vermieden wird. Die Temperatur wurde mittels zweier Quecksilberthermometer bestimmt, deren eines die Temperatur innerhalb, das andere die Temperatur außerhalb der Retorte angab. Die Gase wurden in den Fällen,

wo diese analysiert wurden, zuerst in einem 1 m langen kupfernen Kühler abgekühlt und das Kondensat in einer Vorlage aufgesammelt. Darauf wurden die Gase mit Wasser gewaschen, um sie von Teer- und Essigsäurestaub zu befreien, dann in einem Chlorcalciumturm getrocknet, worauf Kohlensäure von Kalihydrat absorbiert und unkondensiertes Gas auf dieselbe Weise wie in den „theoretischen Verkohlungsversuchen“ aufgenommen wurde. Die Vakuumverkohlung wird im folgenden besonders beschrieben werden.

### B. Analyse der Trockendestillationsprodukte.

Die Destillation der Holzsäure. Bei Trockendestillation gut lufttrockenen Birkenholzes in der etwa 800 g Holz fassenden Versuchsretorte ist die überdestillierte Holzsäure sehr unrein, indem der größere Teil des Teers darin gelöst bleibt. Es ist daher notwendig, sie umzudestillieren. Über direktem Feuer geht diese Destillation allzu ungleichmäßig vor sich, weshalb der Kolben mit der rohen Säure und einem porösen Stoff, z. B. kleinen Stücken von sog. Saugporzellan, in eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure gestellt wurde, welche letztere dann direkt erwärmt wurde. Auf diese Weise geht die Destillation sehr gleichmäßig von statten. Wenn der größere Teil der Säure überdestilliert ist, wird durch den Rückstand strömender Wasserdampf geleitet, bis das kondensierte Wasser nur noch einen Säuregrad von  $\frac{1}{20}$  n hat. Dies muß ziemlich lange fortgesetzt werden, denn die Säuren sitzen hartnäckig im Pech fest. Wenn Methylalkohol bestimmt werden soll, wird der letzte Teil der Säure besonders genommen, um bei der Bestimmung des Holzspiritus nicht allzu verdünnte Lösungen zu erhalten.

Essigsäure. Die auf diese Weise erhaltene destillierte Holzsäure enthält außer Essigsäure und Ameisensäure, sowie in geringer Menge andere Fettsäuren, auch Phenole und Aldehyde. Man kann nun die Gesamtmenge Säure darin auf zweierlei Weise bestimmen, teils direkt durch Titrieren, teils durch Neutralisieren mit Alkali, Konzentrieren und danach Überdestillieren der Säuren nach dem Freimachen mittels Phosphorsäure. Das erstere Verfahren ist natürlich bequemer, kann aber nicht ohne weiteres ein exaktes Resultat ergeben,

weil Phenole und Aldehyde die Indikation auch nach bedeutender Verdünnung mit Wasser undeutlich machen. Bei dieser Arbeitsweise gelangten wir indessen auf folgende Weise zum Ziele. 20 ccm der Säure wurden in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Chloroform, danach mit 2 ccm und darauf mit weiteren 2 ccm extrahiert. Hiernach wurde die Säure durch ein kleines Filter filtriert, worauf das Chloroform in den Scheidetrichter gebracht und dort durch dreimaliges Schütteln mit Wasser, zuerst 5 ccm, dann 3 ccm und noch einmal 3 ccm, gewaschen wurde. Dieses Wasser, das die von dem Chloroform aufgenommene Essigsäure und Ameisensäure auszieht, läßt man successiv durch das Filter fließen. Das Chloroform läßt man sodann freiwillig in einer kleinen Schale verdunsten, wobei dann der Rückstand die ungefähre Menge Phenole repräsentiert. Die Säure kann nun ebenso scharf wie reine Essigsäure mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden. Es sei jedoch hierzu bemerkt, daß, wenn die Holzsäure eine längere Zeit hindurch gestanden hat und autoxydiert worden ist, dabei ein Stoff entsteht, der durch Alkali gelb gefärbt und von Chloroform nicht extrahiert wird, weshalb in diesem Falle, ungeachtet der Chloroformextraktion, die Indikation undeutlich wird. Die Untersuchung ist somit stets unmittelbar nach der Destillation der Säure auszuführen. Wird die so erhaltene Säure mit Kalk neutralisiert und die Lösung zur Trockne eingedampft, so erhält man eine sehr hochprozentige Ware, die 86—87% essigsauren Kalk (alle Säure dabei als Essigsäure berechnet) enthält. Das Resultat der Säuretitrierung gibt die Gesamtmenge Essigsäure, Ameisensäure und sonstiger flüchtiger Fettsäuren an.

Das andere Verfahren, den Gehalt an Säuren zu bestimmen, besteht darin, z. B. 20 ccm der destillierten Holzsäure mit Alkali zu übersättigen und diese Lösung über Nacht stehen zu lassen, wobei die Phenole zu nichtflüchtigen Verbindungen autoxydiert werden. Die Säuren werden danach mittels Phosphorsäure freigemacht, worauf destilliert wird, schließlich mit Hilfe von strömendem Dampf, wobei alle flüchtige Säure nach und nach übergeht. Das Destillat wird danach mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Bei diesem Verfahren wird jedoch konstant mehr Säure erhalten als nach dem vorigen. Bei der Einwirkung von Alkali auf die destillierte Holzsäure

wird demnach eine flüchtige Säure gebildet, deren Menge ziemlich bedeutend ist, indem sie etwa 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der Gesamtmenge beträgt. Ein Teil dieser neugebildeten Säure kann auf Verseifung von Estern in der Holzsäure beruhen. Diese Menge ist jedoch unbedeutend, denn dieselbe Differenz wird erhalten, falls Methylalkohol und Ester zuerst aus der Holzsäure herausfraktioniert sind. Ein anderer Teil schließlich und die Hauptmenge dieser Säure rührt zweifellos, wie wir später sehen werden, von der Gegenwart von Formaldehyd in der Holzsäure her, der, wie besondere Experimente ergaben, durch Alkali in Methylalkohol und Ameisensäure nach der Formel  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOOH}$  verwandelt wird. Wir wurden auf diese Säurebildung in der Holzsäure unter der Einwirkung von Alkalien aufmerksam gemacht, als wir nach Neutralisation der Holzsäure mittels Kalk bis zu deutlich alkalischer Reaktion die Lösung destillierten. Es zeigte sich da, daß sowohl die Lösung als das Destillat sauer wurden. Das war fortgesetzt der Fall, trotz wiederholter Zusätze von Kalkwasser.

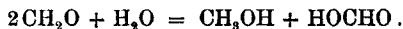
Es gibt demnach nicht mehr als ein Verfahren, den Gehalt an Säure in der destillierten Holzsäure exakt zu bestimmen, nämlich nach Extraktion der Phenole auf die angegebene Weise direkt mit Alkali zu titrieren.

Ameisensäure. Die Bestimmung wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt. 20 ccm der Holzsäure werden mit 3 g gelbem Quecksilberoxyd in einem kleinen, mit einer einfachen Fraktionsröhre versehenen Kolben erhitzt. Durch eine Winkelröhre, die durch die Fraktionsröhre hinabgeht, und die mit einem Luft enthaltenden Gasometer kombiniert ist, kann kohlenstofffreie Luft durch den Apparat geleitet werden. Die Fraktionsröhre ist verbunden mit einer Miniaturwaschflasche mit Wasser, die so eingerichtet ist, daß dieses nicht zurückgesaugt werden kann, darauf folgt dann eine Chlorcalciumröhre und danach ein gewogener Kaliapparat, beide von der Art, wie sie bei Elementaranalysen verwendet werden. Der Kaliapparat wird mit einer Aspiratorflasche kombiniert, und die Fraktionsröhre wird durch Umwickeln mit einem nassen Streifen Filtrierpapier gekühlt. Der Inhalt wird nun gelinde gekocht, solange Gasblasen durch die Waschflasche gehen, worauf Luft in einem langsamen Strom durch den Apparat geleitet wird.

Auf diese Weise kann Ameisensäure ebenso scharf bestimmt werden, wie der Kohlenstoff bei einer Elementaranalyse. Die Überführung der Ameisensäure in Kohlensäure nimmt nur einige Minuten in Anspruch. Liegt ein ameisensaures Salz vor, so wird die Säure zuerst und zwar am zweckmäßigsten mittels Phosphorsäure freigemacht. Es sei hier bemerkt, daß das Quecksilberoxyd Formaldehyd nicht oxydiert.

**Holzspiritus.** Übersättigt man behufs Bestimmung des Methylalkohols die Holzsäure mit Alkali vor der Destillation, so erhält man ein zu hohes Resultat, da Formaldehyd dabei, wie oben angegeben, Methylalkohol bildet. Man muß daher den Holzspiritus aus der nicht neutralisierten Säure herausfraktionieren. Auf diese Weise wird wenigstens der größte Teil des Formaldehyds, der nur langsam übergeht, entfernt. Bevor die Bestimmung beendet wird, muß natürlich die Säure neutralisiert werden. Der Gehalt hieran ist durch das spezifische Gewicht bestimmt worden, nachdem das besonders nach Messingers Methode bestimmte Aceton abgezogen und der Rest als Methylalkohol aufgeführt worden. Die mitgehenden Kohlenwasserstoffe machen jedoch die Methode mehr oder minder unsicher. Die Methylalkoholbestimmungen sind demnach nicht völlig befriedigend.

**Aldehyde.** Über den Gehalt der Holzsäure an diesen Stoffen ist bisher wenig bekannt. Zwei von ihnen, nämlich Acetaldehyd und Furfurol, pflegen unter den Bestandteilen der Holzsäure aufgezählt zu werden. Ein Aldehyd, der bisher nicht sicher in Holzsäure nachgewiesen worden ist, der sich aber, wenigstens in Holzsäure von Birkenholz, in unvergleichlich größerer Menge als die genannten Aldehyde findet, ist Formaldehyd.<sup>1)</sup> Die Neubildung von Säure, die bei der Übersättigung der Holzsäure mit Alkali eintritt, ist oben erwähnt, und dabei ist angegeben worden, daß diese Bildung ihren Grund in folgender Reaktion hat:



Da weder Acetaldehyd noch auch Furfurol sich auf diese Weise verhalten, so hat man in diesem Umstande eine Indikation für das Vorhandensein von Formaldehyd. Man löst frisch

<sup>1)</sup> E. Erdmann u. C. Schaefer haben Formaldehyd als Produkt der trockenen Destillation der Cellulose nachgewiesen: Ber. 43, 2395.

destilliertes Phenylhydrazin in Essigsäure und fällt die destillierte Holzsäure fraktioniert mit diesem Reagens. Der größte Teil der auf diese Weise erhaltenen Fällungen ist mehr oder weniger pechähnlich und kann nicht gereinigt werden. Unter günstigen Umständen erhält man indessen auch eine pulverförmige Fällung, die mit Benzol gereinigt werden kann, und die den Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  des Methylenphenylhydrazins hat.

Bei damit ausgeführter Stickstoffbestimmung ergaben 0,1605 g 32,6 ccm Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 760,5 mm Quecksilberdruck. Hieraus berechnet sich 23,57% Stickstoff und aus der Formel 23,33% Stickstoff. Das Vorhandensein von Formaldehyd ist also hiermit sicher festgestellt.

Da nun der Gehalt an Säure in der Holzsäure, als Ameisensäure berechnet, ca. 6,7% von dem Gewicht des Holzes ausmacht und die Menge der Säure um mindestens 10% bei der Alkalibehandlung zunimmt, so läßt sich hieraus die Formaldehydmenge in der Holzsäure annähernd auf etwa 0,9% von dem Gewicht des Holzes berechnen. Sie ist jedoch, besonders bei Vakuumverkohlung, bedeutend größer, ca. 1,3%, und sinkt bei sehr langsamer Verkohlung auf ca. 0,8% herab. Von höheren Aldehyden enthält die Holzsäure zweifellos Furfurol, das bekanntlich leicht aus Pentosen entsteht, welche letztere in reichlicher Menge im Birkenholz vorkommen. Die Menge des Furfurols zu bestimmen, ist indessen nicht möglich gewesen. Die Aldehyde nach dem Reduktionsvermögen für ammoniakalisches Silberoxyd zu bestimmen, wie Büttner und Wislicenus<sup>1)</sup> es getan haben, ergibt mit aller Sicherheit ein viel zu hohes Resultat, auch wenn man, wie diese Autoren es getan haben, nur annimmt, daß die Hauptmenge der reduzierenden Stoffe, wovon sie, als Acetaldehyd berechnet, 5% vom Trockengewicht des Holzes und mehr erhielten, wirklich aus Aldehyd besteht. Daß Formaldehyd der in unvergleichlich größter Menge vorkommende Aldehyd ist, geht daraus hervor, daß bei der Behandlung der Holzsäure mit Mercaptan in saurer Lösung, wo Aldehyd und Aceton sich damit kondensieren, die Abnahme des Mercaptangehaltes ungefähr der Summe von Formaldehyd und Aceton entsprach.

Pech. Was nach dem Abtreiben der Säuren mittels Wasserdampfes zurückbleibt, ist mehr oder weniger weiches

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 177 (1909).

**Pech.** Dieses völlig wasserfrei zu erhalten, bietet große Schwierigkeiten dar. Wir haben es im Vakuum bei 100° erhitzt, solange das Gewicht abnahm.

**Öle.** Bei der Bestimmung der Essigsäure wurden diese in dem Chloroform erhalten. Dieses wurde die Nacht über verdunsten gelassen. Das Gewicht des Rückstandes betrug im allgemeinen etwa 2% von dem Trockengewicht des Holzes. Die leichtesten Öle verdunsten indessen mit dem Chloroform. Ein Defizit wird daher stets erhalten.

**Wasser.** Auch dieses kann nicht anders denn als Defizit in den Analysen bestimmt werden. — Die Verkohlungsgase wurden wie bei den theoretischen Verkohlungsversuchen analysiert, mit dem Unterschied, daß der Methangehalt aus der nach der Explosion entstehenden Kontraktion und dem Sauerstoffverbrauch bestimmt wurde.

**Holzkohle.** Im Hinblick auf die Empfindlichkeit für die Luft, die die Ofenholzkohle nach Klason und Berghs<sup>1)</sup> Untersuchungen aufweist, war das zuerst angewandte Verfahren zur Bestimmung der Menge und Zusammensetzung derselben nicht geeignet, ein völlig richtiges Resultat zu ergeben. Die Kohle durfte daher nach der Verkohlung nicht in Berührung mit Luft kommen, sondern mit Kohlensäure. Zur Elementaranalyse wurde die Kohle in ein Porzellanschiffchen gelegt und in einem evakuierten Probierröhrchen unter Erhitzen auf ca. 150° getrocknet. Trieren wie Substanzwägung geschahen in der evakuierten Röhre. Mit der so erhaltenen Bestimmung der Gewichtsabnahme — im allgemeinen 2—3% — wurde das Gewicht der erhaltenen Holzkohle korrigiert.

## C. Der Einfluß der Verkohlungsgeschwindigkeit auf das Resultat der Trockendestillation.

### 1. Definition der Verkohlungsgeschwindigkeit.

Da die Verkohlungsgeschwindigkeit ein Faktor ist, der wesentlich das Resultat beeinflusst, so ist notwendig, genau diesen Begriff zu definieren, ohne welche Definition die Holzverkohlung nicht auf eine wissenschaftlich befriedigende Weise behandelt werden kann. Zunächst kann man natürlich unter

<sup>1)</sup> Arkiv f. Kemi Bd. 3, Nr. 23.



Verkohlungsgeschwindigkeit nicht die Zeit verstehen, die zwischen dem Beginn der Trockendestillation und ihrem Ende verfließt; denn das Austrocknen des Holzes und seine Erhitzung auf die eigentliche Verkohlungstemperatur übt keinen Einfluß auf den Destillationsprozeß aus, davon zu geschweigen, daß in der Praxis die Trockendestillation sich der Regel nach in verschiedenen Stadien befindet, so daß ein Teil des Holzes noch naß ist, während ein anderer Teil bereits vollständig trockendestilliert ist. Hiervon abgesehen, muß ja aber der Begriff Geschwindigkeit, in welchem Sinne man ihn auch nimmt, notwendigerweise ein Produkt aus zwei Faktoren sein. Der eine Faktor ist hier offenbar das feste Temperaturintervall zwischen dem Beginn der Verkohlung, der zweckmäßigerweise bei 250° anzusetzen ist, und dem Ende der Verkohlung 400°. Es entspricht der Zeiteinheit in dem mechanischen Begriffe Geschwindigkeit. Der andere Faktor ist die Zeit, welche das Durchlaufen eines Temperaturintervalls in Anspruch nimmt. Sie entspricht der Weglänge bei der Geschwindigkeit der Mechanik. Es muß demnach in dem Begriffe Verkohlungsgeschwindigkeit selbst liegen, daß diese gleichförmig ist.

Unter Verkohlungsgeschwindigkeit haben wir also die Zeit zu verstehen, die gebraucht wird, um so gleichförmig wie möglich die Temperatur bei einer bestimmten Menge Holz von 250° auf 400° zu erhöhen.

Die Endtemperatur 400° ist gewählt worden, teils deshalb, weil sie oft die Endtemperatur ist, teils auch, weil über dieser Temperatur die Verkohlungsprodukte ziemlich unabhängig von der Verkohlungsgeschwindigkeit sind.

Der Ausdruck „bestimmte Menge Holz“ bezweckt, eine Überhitzung aus dem Begriffe Verkohlungsgeschwindigkeit, als wissenschaftlich nicht gut bestimmbar, auszuschließen. Ein gewisser Grad von Überhitzung muß natürlich stets vorkommen, da die Temperatur außerhalb der Retorte der Regel nach 20° bis 30° über der inneren Temperatur gehalten werden muß. Diese Überhitzung dürfte jedoch wesentlich in ihrer Wirkung durch die rasche Molekularbewegung bei der Verkohlungstemperatur ausgeschlossen werden. Es scheint auch, als wenn diese notwendige Überhitzung bei größerer Verkohlungsgeschwindigkeit größer sein müßte. Da jedoch der Verkohlungs-

prozeß ein exothermischer Prozeß ist, so findet man, daß bei der raschen Verkohlung nur so viel mehr Wärme zugeführt wird, daß sie die Wärmeableitung von innen her in höherem Grade deckt.

## 2. Allgemeine Gesichtspunkte.

Ein einheitlicher Stoff, der unzersetzt in Gasform übergeht, hat bekanntlich einen festen Siedepunkt. Unter den angegebenen Verhältnissen hat die Veränderung der Destillationsgeschwindigkeit keine andere Wirkung, als eine Veränderung der Menge des Destillats in derselben Zeit. Ein Überhitzungseffekt kann hier nicht in Frage kommen. Anders liegt die Sache, wenn dem genannten Körper ein anderer zugesetzt wird, der bei der vorliegenden Temperatur und dem bestehenden Druck nicht unzersetzt flüchtig ist. In solchem Falle wird der hinzugesetzte Körper bei der Destillation überhitzt. Der Effekt dieser Überhitzung hängt von mehreren anderen Umständen außer der Geschwindigkeit ab. Ein Faktor ist der Druck. Vermehrter Druck wirkt wie verminderte Verkohlungsgeschwindigkeit und umgekehrt. Ein anderer Faktor ist der Partialdruck des überhitzten Gases. Je größer dieser ist, um so mehr wird es zersetzt und umgekehrt. Schließlich übt auch das Volumen des Destillationsapparates im Verhältnis zu dem des destillierten Körpers einen Einfluß auf das Resultat aus, indem je geringer dieses Volumen ist, um so weniger der überhitzte Körper zersetzt wird. Man wird daher finden, daß, eine je geringere Gewichtsmenge man destilliert, ein je geringeres Volumen der Destillationsapparat im Verhältnis zu jener hat, je geringer der Druck im Apparat, je geringer der Partialdruck bei dem überhitzten Gase und je größer die Verkohlungsgeschwindigkeit ist, um so mehr von dem überhitzten Körper unzersetzt übergehen wird.

Das Holz ist nun gar nicht flüchtig und hat demnach auch keinen von dem atmosphärischen Druck abhängigen Siedepunkt, was unter anderem daraus hervorgeht, daß die trockene Destillation des Holzes im Vakuum bei genau derselben Temperatur vor sich geht wie bei gewöhnlichem Druck. Es ist indessen klar, daß für die trockene Destillation des Holzes dieselben Gesetze gelten müssen, wie für die eben berührten Fälle.

Alle bei der trockenen Destillation primär entstehenden Destillationsprodukte, die bei der Destillationstemperatur nicht unzersetzt flüchtig sind, werden demnach in einem Grade zersetzt werden, der von der Menge des Holzes, dem Volumen des Verkohlungsapparates im Verhältnis zu dieser Menge, dem Druck im Apparat, dem Partialdruck jedes Destillationsproduktes sowie der Verkohlungsgeschwindigkeit abhängt.

Will man daher möglichst den primären Verlauf bei der trockenen Destillation des Holzes erhalten, so wird man nicht mehr Holz anwenden, als die quantitativen Bestimmungen erfordern, unter möglichst hohem Vakuum destillieren, die Wärme durch ein Metallbad zuführen, so daß die Wärmestrahlung gleichförmig das Holz trifft und die Temperatur vorsichtig auf  $400^{\circ}$  im Laufe von etwa 3 Stunden steigen lassen. Über  $400^{\circ}$  erhält man fast nur Gase, so daß hier ein niedrigerer Druck wenig oder gar nicht auf den Verlauf einwirkt.

Von der Einwirkung der Verkohlungsgeschwindigkeit muß man die Einwirkung unterscheiden, welche überhitzte Retortenzwände ausüben. Bei der von Senft<sup>1)</sup> ausgeführten Verkohlung wurde dieselbe in einem kleinen eingemauerten eisernen Zylinder bewerkstelligt, der ca. 5 kg faßte, und der direkt mittels festen Brennmaterials erhitzt wurde. Bei langsamem Verkohlen dauerte die Destillation ca. 6 Stunden. Der Säureaustausch, berechnet als Essigsäure, war für Birkenholz  $5,63\%$ , gerechnet für lufttrockenes Holz mit der Rinde. Da die Rinde wenig Essigsäure gibt, so kann man für Wasser, Asche und Rinde vermutlich ca.  $24\%$  abziehen. Für absolut trockene und aschenfreie reine Holzmasse berechnet, betrug die als Essigsäure titrierte Säuremenge ungefähr  $7,4\%$ . In ungefähr derselben Zeit habe ich  $7,5\%$  erhalten. Als Senft zuerst die Retorte auf Rotglut erhitzte und danach das Holz einfüllte, sowie die ganze Zeit über in Rotglut erhielt, wobei die Verkohlung in 3 Stunden von statten ging, sank der Säuregehalt von  $5,63\%$  auf  $4,43\%$ . Senft bezeichnet die verschiedenen Ergebnisse als Wirkungen langsamer und rasch geleiteter Destillation. Die Tatsache ist unbestreitbar, auf die Erklärung der Erscheinung ist aber Senft nicht näher eingegangen. Sie

---

<sup>1)</sup> Ber. 18, 60.

liegt indessen in der Einwirkung der überhitzten Retortenwände, da, wenn dieser Faktor tunlichst eliminiert wird, auch die Tatsache selber verschwindet, wie wir es im folgenden sehen werden. Die Wichtigkeit einer kräftigen Gaszirkulation in der Retorte beim Verkohlen im Großen ist also offensichtlich.

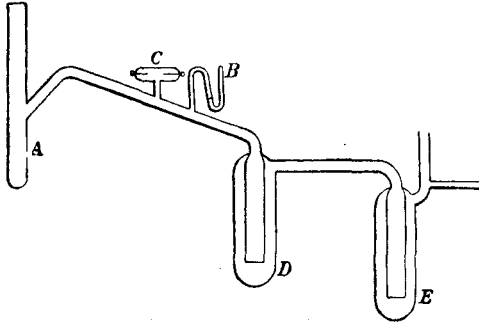
Da von allen Stoffen, die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen, das Pech derjenige Stoff ist, der am wenigsten eine Erhitzung verträgt, und da bei der Zersetzung desselben hauptsächlich Teerkoks, Kohlensäure und Wasser entstehen, so ist klar, daß man um so mehr Holzkohle und um so weniger Pech erhält, eine je größere Menge Holz trocken destilliert wird oder, was in der Praxis dasselbe ist, je größer die Retorten sind und je langsamer der Durchsatz ist. Dies ist auch eine wohlbekannte Tatsache, die sogar bei der Trockendestillation von Steinkohle ihre Gültigkeit hat. Was die beiden übrigen technisch wertvollen Produkte, nämlich Säure und Holzspiritus, betrifft, so muß das Verhältnis analog sein, so daß kleine Retorten und große Verkohlgeschwindigkeit das Maximum an Säure und Holzspiritus ergeben müssen.

### 3. Verkohlung von Birkenholz im Kathodenlichtvakuum.

Um in tunlichstem Maße beim Verkohlen nur die primäre Reaktion ohne sekundäre Zersetzung der Produkte zu erhalten, muß man, wie bereits angeführt, bei möglichst niedrigem Druck und außerdem relativ rasch verkohlen. Dies kann natürlich nur geschehen, wenn eine sehr geringe Menge trocken destilliert wird, aber auch bei sehr kleinen Mengen entwickelt sich eine relativ große Menge Gas, das bei diesem niedrigen Druck ein sehr großes Volumen einnimmt, so daß es unmöglich mit der Quecksilberluftpumpe zu entfernen ist. Man muß daher versuchen, die Gase innerhalb des Apparates zu kondensieren oder zu adsorbieren. Dies gelang uns vortrefflich mittels mit flüssiger Luft abgekühlter Holzkohle. Mehrere Forscher und zuerst Dewar haben nämlich das große adsorbierende Vermögen beobachtet, daß die Holzkohle gegenüber unkondensierbaren Gasen bei dieser niedrigen Temperatur besitzt.

Der Verkohlungsapparat (vgl. Figur) bestand aus einer kleinen Retorte *A* aus Jenaglas mit Ableitungsröhre, in welche Retorte ca. 9 g

absolut trockenes Holz eingewogen wurde, worauf der Retortenhals zugeschmolzen wurde. Beim Verkohlen wurde diese Retorte in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall mit eingesetztem Thermometer erhitzt. An der Ableitungsröhre waren ein Quecksilbermanometer *B* und eine Kugel *C* mit eingeschmolzenen Platindrähten, um elektrische Funken durchschlagen lassen zu können, angebracht. Darauf kam ein Rezipient *D*, der mittels flüssiger Luft abgekühlt wurde. In diesem wurden die bei



Maßstab 1 : 10.

gewöhnlicher Temperatur flüssigen Destillate sowie Kohlensäure und vermutlich auch ein Teil der Kohlenwasserstoffe kondensiert. Der andere Rezipient, *E*, war mit von uns hergestellter Holzkohle gefüllt und mit flüssiger Luft abgekühlt. Vor dieser Abkühlung wurde der Behälter mit der Holzkohle evakuiert und im Schwefelsäurebad auf ca. 130° erhitzt, um Feuchtigkeit und Gase auszutreiben, wodurch der Absorptionseffekt der Kohle beträchtlich erhöht wird. Diese Kohle absorbierte die Gase so vollständig, daß eine Pumpe gar nicht angewandt zu werden brauchte, sondern zuerst nur mit einer Ölpumpe bis auf 4 mm Druck evakuiert wurde, worauf der Apparat auch am anderen Ende zugeschmolzen und die flüssige Luft aufgegossen wurde, wobei der Druck allmählich, als die Kohle sich abkühlte, auf gut Kathodenlichtdruck sank und die Erhitzung beginnen konnte.

Während der ganzen Destillationszeit wurde ein gutes Kathodenlichtvakuum aufrecht erhalten. Man konnte demnach in einem absolut geschlossenen Apparat relativ große Mengen Gas bei diesem niedrigen Druck entwickeln. Eine Bedingung ist indessen, daß die Ableitungsröhren hinreichende Dimensionen haben.

Die Destillationstemperatur erwies sich als genau dieselbe wie bei den anderen Destillationen, so daß dieselbe wesentlich zwischen 270° und 350° geschah. Der Teer war klar braunrot und setzte sich unmittelbar nach dem Austritt aus der Retorte ab.

Die als Essigsäure titrierte Säure machte 10,20% von dem Gewicht des trockenen und aschenfreien Holzes aus. Die Essigsäure betrug 7,05% und die Ameisensäure 2,40% von dem Gewicht desselben Holzes. Die Differenz des Titors direkt und nach Einwirkung von Alkalien betrug 21,2 ccm n/10 Alkali, entsprechend 1,27% Formaldehyd von dem Gewicht desselben Holzes. Das Pech, dargestellt auf die oben angegebene Weise, war ziemlich hart und betrug 43,66% von dem Gewicht des Holzes. Die Kohle betrug 19,38% von dem aschefreien Trockengewicht des Holzes.

#### 4. Verkohlung von Birkenholz bei 4–8 mm Quecksilberdruck.

Die Verkohlungsretorte bestand aus einem birnförmigen Kolben aus Jenaglas, der mit Ableitungsröhre versehen war. In den Kolbenhals war ein Gummipfropf eingesetzt mit einer bis zum Zentrum des Kolbens reichenden und am unteren Ende geschlossenen Glasröhre, in welcher ein bis zu 550° graduiertes kontrolliertes Quecksilberthermometer lose eingesetzt war. In den Pfropfen eingesetzt befand sich ferner ein geschlossenes Quecksilbermanometer, das mit Wasserkühlung versehen war, um die Verdunstung des Quecksilbers zu verhindern. Der Kolben wurde in einem Bade von leicht schmelzbarem Metall mit eingesetztem Thermometer erwärmt.

Der Kondensierungsapparat. Der erste Teil desselben bestand aus einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler aus Glas mit einem 300 ccm-Fraktionskolben als Vorlage. In diesen wurde das meiste von dem Teer auskondensiert und aufgesammelt. Darauf folgte ein 500 ccm-Kolben, umgeben von einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium, durch welche die Temperatur in demselben die ganze Zeit über bei ca.  $-35^{\circ}$  gehalten wurde. Die geringe Menge Wasser und Essigsäure, die dann mit den Gasen mitging, wurde in einem ähnlichen, in eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther hineingestellten Kolben auskondensiert. Die Gase passierten darauf eine größere Woulff'sche Flasche, worauf sie in die Ölpumpe eintraten. — Die Pumpe mit zugehörigem Hahn konnte abgekoppelt werden, ohne daß Luft in den Apparat hineingelassen wurde, und durch einen besonderen Hahn konnte, nachdem der Kolben erkaltet war, die ganze Kühlvorrichtung und der Kolben mit Kohlensäure gefüllt werden.

Nur durch äußerst sorgfältiges Zusammensetzen des Appa-

rates war es möglich, ihn hinreichend dicht zu erhalten. Jede Fuge wurde mit Wollfett gedichtet; der Druck im Apparat stieg dann nur um wenige Millimeter während 12 Stunden, nachdem derselbe zuvor gründlich ausgepumpt worden war. Ferner mußte man genau darauf achten, daß an den Leitungen keine Verengungen vorkamen, denn sonst war es unmöglich, den Druck in der Retorte niederzuhalten. Dies gelang nur durch Anwendung von Leitungen, die an keiner Stelle unter 10 mm innerem Durchmesser hatten. — Es ist sehr wichtig, den Druck so niedrig wie möglich zu halten, weil ein großer Unterschied in der Teerausbeute erhalten wird, wenn der Druck nur um wenige Millimeter erhöht wird. So wurde z. B. bei einer vorbereitenden Verkohlung, wobei der Druck während des größeren Teils der Verkohlung 20 mm Hg betrug, nur 33,68% Teer gegen 37,18% bei durchschnittlich 5 mm Druck erhalten.

**Ausführung der Verkohlung.** Nachdem die Retorte mit einer genau abgewogenen Menge lufttrockenen gesunden Birkenspänen mit bekanntem Wasser- und Aschegehalt, ca. 100 g, beschickt worden und der Apparat in befriedigender Weise zusammengesetzt worden war, so daß das Manometer am Kolben nicht stieg, nachdem der Apparat ausgepumpt und die Pumpe abgekoppelt worden war, wurden die Kältemischungen eingefüllt, und die Destillation begann.

Tabelle I.

Zeit	Innere Temperatur	Äußere Temperatur	Druck mm Hg
	° C		
0	25	—	3
1	170	175	4
1 <sup>30</sup>	195	200	3
2	225	263	3
2 <sup>15</sup>	252	279	8
2 <sup>30</sup>	273	290	5
2 <sup>45</sup>	289	292	4
3	301	313	5
3 <sup>15</sup>	320	330	6
3 <sup>30</sup>	328	338	8
3 <sup>45</sup>	341	354	8
4	370	380	7
4 <sup>15</sup>	386	395	6
4 <sup>30</sup>	395	395	5
4 <sup>45</sup>	395	395	4
5 Schluß	405	410	3

Sobald der Druck auf 3 mm gesunken war, wurde der Brenner angezündet und die Temperatur des Metallbades so rasch wie möglich auf die Reaktionstemperatur, 270°, eingestellt. Der Verlauf des Verkohlens geht aus vorstehender Tabelle I hervor.

5 Stunden nach dem Beginn der Destillation, wo die Verkohlung abgeschlossen war, wurde die Pumpe abgekoppelt und der Kolben in Vakuum abkühlen gelassen, worauf er mit Kohlensäure gefüllt wurde.

Außer auf diese Weise durchgeführten Verkohlungsversuchen wurden mehrere andere in einem etwa 250 g lufttrockenes Holz enthaltenden kupfernen Kolben angestellt. Dieser Kolben wurde dann mittels eines Ringbrenners in einer Asbestkappe erhitzt und war mit Wasserkühlung des oberen Teils des Kolbenhalses versehen, um einen Gummipfropfen zur Dichtung anwenden zu können.

Die Menge titrierter Säure, als Essigsäure berechnet, betrug 10,05% von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes. Die Ameisensäure betrug 2,30%, worauf der Berechnung nach auf die Essigsäure 7,05% entfallen. Die Menge Holzspiritus betrug 1,23%. Die Kohle machte 19,54% und das Pech 37,18% von dem Trockengewicht des Holzes aus.

##### 5. Rasche Verkohlung von Birkenholz in ca. 3 Stunden bei gewöhnlichem Druck.

Der Ofen war der bei den theoretischen Verkohlungsversuchen angewandte. Das Birkenholz hatte die Form eines gedrechselten Zylinders, der die Retorte ausfüllte, aus welchem Zylinder Proben zur Bestimmung von Feuchtigkeit und Asche ausgebohrt waren. Hinter dem Kühler kamen das Aufnahmegefäß für das Destillat und hiernach zwei Waschflaschen. Durch regulierbare Wasserstrahlpumpe konnte der Druck in der Retorte gleich dem atmosphärischen gehalten werden; wenn die Gase auch bestimmt wurden, geschah dies durch regulierbares Wasserniveau im Gasometer. Durch die Einführung eines Gebläses in den Ringbrenner konnte die Temperatur in der Retorte schließlich auf 500° erhöht werden. Bemerkt sei indessen, daß, wie besondere Versuche zeigten, über 400° nur noch Spuren von Essigsäure erhalten wurden, weshalb diese Temperatur Endtemperatur gewesen ist.



Es wurden insgesamt 5 Verkohlungen vorgenommen, welche einen Säuregehalt, berechnet als Essigsäure, von bzw. 7,39, 7,41, 7,47, 7,40 und 7,44%, im Mittel 7,43%, von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes ergaben. In drei von diesen Versuchen wurde die Ameisensäure bestimmt, wovon bzw. 0,70, 0,70 und 0,72% erhalten wurde; im Mittel 0,71% von dem Gewicht des trockenen und aschefreien Holzes. Da diese Menge 0,92% Essigsäure entspricht, so war also das Durchschnittsergebnis 6,50% Essigsäure und 0,71% Ameisensäure. Holzspiritus wurde in zwei Fällen bestimmt und dabei bzw. 1,63 und 1,68%, im Mittel 1,65% erhalten. Der Acetongehalt war 0,16%. Die Menge der Holzkohle betrug 25,51% und die Pechmenge 18,0% von dem Trockengewicht des Holzes.

#### 6. Mittelrasche Verkohlung von Birkenholz in ca. 8 Stunden bei gewöhnlichem Druck. Endtemperatur 400°.

Drei Verkohlungen wurden ausgeführt, welche, als Essigsäure berechnet, bzw. 7,51, 7,48 und 7,74% ergaben; im Mittel 7,57%. Die Ameisensäuremenge betrug 0,61%, woraus sich der Gehalt an Essigsäure = 6,77% berechnet. Der Gehalt an Methylalkohol war 1,47 und der an Aceton 0,20%. Die Kohlenausbeute war 30,85 und die Pechausbeute 16,94%.

#### 7. Destillation von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck. Verkohlungsgeschwindigkeit ca. 16 Stunden. Endtemperatur 400°.

Nur eine Verkohlung wurde vorgenommen, wobei als titrierte Säure, berechnet als Essigsäure, 7,30% erhalten wurde. Die Ameisensäure betrug 0,55%, woraus sich die Essigsäuremenge zu 6,58% berechnet. Die Kohlenausbeute betrug 33,18%, die erhaltene Pechmenge 10,1%.

#### 8. Sehr langsame Verkohlung während 14 Tagen.

In großen Öfen und Retorten haben die Gase einen viel längeren Weg zu passieren, bevor sie aus denselben kommen; sie werden somit eine viel längere Zeit hindurch erhitzt als in einer Versuchsretorte, die gegenüber jenen ein fast verschwindend kleines Volumen hat. Dies dürfte wohl zu einem Teil dadurch kompensiert werden, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit z. B. jedes Kilogramm Holzes bei Verkohlung in großem Maßstabe als oft recht bedeutend anzusehen sein dürfte. Indessen ist es klar, daß die Zeit, während welcher die Gase in einer großen Retorte erhitzt werden, im Durchschnitt viel größer ist als selbst bei der obigen langsamen Verkohlung in der Versuchs-

retorte. Wir haben daher eine sehr langsame Verkohlung ausgeführt, wobei die Temperatur Schritt für Schritt im Laufe von 14 Tagen auf 400° erhöht wurde. Um genau die Temperatur im Ofen zu beherrschen, wurde ein Metallthermoregulator angewendet, der keine größere Variationen als einen Grad zuließ, und der Tag für Tag die Einstellung des Apparates auf die gewünschte Verkohlungstemperatur ermöglichte. Die Temperatur im Ofen wurde erst erhöht, wenn die Verkohlung fast keine Fortschritte mehr machte, und die ganze Zeit über kamen die Blasen in der Waschflasche nur in sehr langsamer Folge nacheinander.

Es wurde dabei eine titrierte Säure, berechnet als Essigsäure, im Betrage von 6,91% erhalten. Die Ameisensäuremenge betrug 0,33%. Der Gehalt an Holzspiritus betrug 1,76%, davon Aceton 0,35%. Die Kohlenausbeute war 39,44% und der Pechgehalt nur 1,8%.

### 9. Zusammenstellung, die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Verkohlungsgeschwindigkeit bei der Verkohlung von Birkenholz zeigend.

Tabelle II.

Verkohlung bei	Verkohlungsprodukte in % trockenen und aschefreien Holzes								
	Holzkohle	Pech	Titr. Säure, berechnet als Essigsäure	Essigsäure	Ameisensäure	Holzspiritus	Methylalkohol	Aceton	Formaldehyd ca.
Kathodenlichtvakuum . . . . .	19,38	43,66	10,20	7,05	2,40	—	—	—	1,27
5 mm Hg-Vakuum . . . . .	19,54	37,18	10,05	7,05	2,30	1,23	1,20	0,03	1,20
Gewöhnl. Druck und 3 Stdn. lang . . . . .	25,51	18,0	7,42	6,50	0,71	1,65	1,49	0,16	1,00
Gewöhnl. Druck und 8 Stdn. lang . . . . .	30,85	16,94	7,57	6,77	0,61	1,67	1,47	0,20	0,90
Gewöhnl. Druck und 16 Stdn. lang . . . . .	33,18	10,1	7,30	6,58	0,55	1,72	1,50	0,22	—
Gewöhnl. Druck und 14 Tage lang . . . . .	39,44	1,8	6,91	6,48	0,33	1,76	1,41	0,35	0,80

### D. Der primäre und der sekundäre Verlauf der Verkohlung.

Die Vakuumverkohlung hat den Zweck gehabt, in tunlichstem Maße die primären Produkte bei der Destillation zu

erhalten, von denen man bis auf weiteres annehmen kann, daß sie direkt aus dem Holze gebildet werden. Die Stoffe dagegen, die bei Verkohlung bei gewöhnlichem Druck entstehen und bei verminderter Geschwindigkeit zunehmen, sind offenbar sekundäre Bildungen, entstanden durch Zersetzung der primären, und diejenigen Stoffe wieder, die bei der Verminderung der Verkohlungsgeschwindigkeit abnehmen oder verschwinden, sind offenbar die, aus welchen die sekundären Produkte entstehen. Die Richtigkeit dieses Gedankenganges experimentell zu prüfen, ist die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit gewesen.

1. Die Menge und Zusammensetzung der Holzkohle abhängig von dem Vorhandensein zweier Arten davon: primärer Holzkohle und sekundärem Teerkoks.

Aus Tabelle II geht hervor, in wie hohem Grade die Holzkohlenausbeute von der Verkohlungsgeschwindigkeit bzw. dem Druck abhängig ist. Bei einer 14tägigen Verkohlungszeit wurde so doppelt so viel Holzkohle als im Vakuum erhalten.

Über die Zusammensetzung der Holzkohle gibt Tabelle III Auskunft.

Tabelle III.

Verkohlung von Birkenholz bei bzw. 400° und 500° Endtemperatur.

Verkohlung bei	Zusammensetzung der Holzkohle in %		
	C	H	O
<b>Verkohlungstemperatur 400°:</b>			
Kathodenlichtvakuum . . . . .	83,69	3,80	12,51
5 mm Hg-Vakuum . . . . .	84,04	3,69	12,27
Gewöhnlicher Druck und 8 Stdn. lang	83,00	3,84	13,16
„ „ „ 14 Tage „	86,16	3,82	10,02
<b>Verkohlungstemperatur 500°:</b>			
Gewöhnlicher Druck und 3 Stdn. lang	90,50	3,22	6,28
„ „ „ 14 Tage „	91,66	3,15	5,19

Denkt man sich gemäß der älteren Vorstellungsweise bezüglich des Baues organischer, mehr indifferenten Stoffe allen Sauerstoff an Wasserstoff zu Wasser gebunden, so wird bekanntlich der restierende Wasserstoff als disponibler Wasserstoff bezeichnet.

Das Atomverhältnis zwischen der Kohle und dem disponiblen Wasserstoff in den angegebenen Holzkohlen ist folgendes:

Verkohlung bis zu 400°:		C : H
Kathodenlichtvakuum . . . . .		10 : 3,2
5 mm Hg-Vakuum . . . . .		10 : 3,1
Gewöhnlicher Druck, Verkohlungszeit 8 Stunden . . . . .		10 : 3,1
„ „ „ 14 Tage . . . . .		10 : 3,6
Verkohlung bis zu 500°:		
Gewöhnlicher Druck, Verkohlungszeit 8 Stunden . . . . .		10 : 3,2
„ „ „ 14 Tage . . . . .		10 : 3,2

Das Verhältnis ist also nahezu dasselbe, ausgenommen für Kohle, die bei Verkohlung bis zu 400° während 14 Tagen erhalten wurde, wo der disponible Wasserstoff einen bedeutend höheren Betrag aufweist. Die wahrscheinliche Ursache hiervon findet man, wenn man Koks aus dem Birkenholzpech darstellt. Die Verkohlung wurde in der Weise ausgeführt, daß ca. 100 g von dem erhaltenen Birkenholzpech in eine Büchse gelegt wurde, die dann in den angewandten Holzverkohlungsöfen hineingestellt wurde, wo sie allmählich auf 400° erhitzt wurde. Der erhaltene Teerkoks zeigte die folgende Zusammensetzung: C = 82,02%, H = 4,91%, O = 13,07%. Das Verhältnis der Kohle zu dem disponiblen Wasserstoff = 10:4,8. Bei dem Pech, aus dem der Koks hergestellt worden war, war dieses Verhältnis = 10:4,5, also wenig verschieden von demselben im Kokse. Der Koks ist demnach in wesentlichem Grade ein Anhydridprodukt des Pechs.

Erinnert man sich nun daran, daß bei sehr langsamer Verkohlung wenig oder kein Pech erhalten wird, so dürfte mit Fug in dem hohen Gehalt des Teerkokses an disponiblem Wasserstoff die Ursache für den hohen Gehalt daran in der Holzkohle nach der 14 tägigen Verkohlung zu erblicken sein.

Es scheint klar zu sein, daß die eigentliche Hauptverkohlung bei 250°—350° in zwei verschiedenen Stadien geschieht. In dem ersten werden teils Holzkohle, teils Pech in ungefähr demselben Verhältnis wie bei der Vakuumverkohlung gebildet. In dem zweiten Stadium wird das Pech in größerem oder geringerem Maße in Teerkoks übergeführt, ein anderer Teil des Pechs geht in mehr oder minder unveränderter Form mit den Verkohlungs-

gasen über. Ein hoher Gehalt an Teerkoks kann, wie angeführt, einen hohen Gehalt an disponiblen Wasserstoff verursachen, doch wohl zu beachten, nur sofern alles oder wenigstens der größte Teil des Pechs in Teerkoks übergeführt worden ist. Bei 500° ist dieser Unterschied verschwunden, denn zwischen 400° und 500° wird kein Pech mehr gebildet, sondern nur Gase. — Es sei jedoch auch hier bemerkt, daß die Kohle, je mehr Teerkoks sie enthält, um so fester ist und umgekehrt.

Der Gehalt der Holzkohle an Kohlenstoff hängt teils, und zwar hauptsächlich, von der Endtemperatur ab, aber auch davon, wie lange die Verkohlung bei derselben vor sich geht. Wir haben dadurch, daß wir die Endtemperatur 500° ca. 10 Stunden lang aufrecht erhielten, eine Holzkohle mit 95,5% C erhalten.

2. Die Menge und Zusammensetzung des Pechs abhängig davon, in welcher Ausdehnung das primäre Pech in Teerkoks übergegangen ist.

Die Menge des Peches ist, wie aus Tabelle II hervorgeht, in höchstem Grade abhängig von dem Druck, bzw. der Verkohlungsgeschwindigkeit, indem bei hohem Vakuum der Pechgehalt auf 40% ansteigt, während bei sehr langsamer Verkohlung bei gewöhnlichem Druck praktisch genommen überhaupt kein Pech erhalten wird. Das Vakuumpech ist der Farbe nach braunrot und unterscheidet sich von den anderen, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck erhaltenen Pechen durch seine Durchsichtigkeit und viel festere Konsistenz.

Tabelle IV.

Verkohlung von Birkenholz bei 400° Endtemperatur.

Verkohlung bei	Zusammensetzung des Pechs			
	C	H	O	Verhältnis Atome Kohlenstoff zu Atomen disponiblen Wasserstoffs
	%			
Kathodenlichtvakuum . . . . .	54,36	5,63	40,01	10 : 1,4
5 mm Hg-Vakuum . . . . .	54,93	6,01	39,06	10 : 2,5
Gewöhl. Druck und 8 Stdn. lang	58,97	6,58	34,45	10 : 4,5

Der disponible Wasserstoff hängt demnach seiner Menge nach hauptsächlich von der Kohlensäurebildung ab. Man ersieht hieraus mehr als aus der Differenz der procentischen Zusammensetzung, daß das Kathodenlichtpech viel näher dem Holz — Verhältnis beim Holz 10:1,2 — als dem bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Pech steht.

Das primäre Pech (Vakuumpech) wird keineswegs direkt in Teerkoks, Wasser und Kohlensäure, sondern in Teerkoks, sekundäres Pech, Wasser und Kohlensäure zersetzt. Je mehr disponiblen Wasserstoff das Pech hat und, was damit im Zusammenhang steht, je weicher es bei der oben angegebenen Darstellungsweise ist, um so mehr ist es sekundärer Natur.

### 3. Essigsäure, Ameisensäure, Methylalkohol und Formaldehyd gehören ausschließlich dem primären Verlauf der Trockendestillation an.

Die Menge der Essigsäure ist etwas größer bei Destillation im Vakuum als bei gewöhnlichem Druck. Dies dürfte in Zusammenhang damit stehen, daß der Acetongehalt bei der Vakuumdestillation nahezu gleich Null ist. Fügt man die den betreffenden Acetongehalten entsprechenden Mengen Essigsäure hinzu, so erhält man folgende Gehalte an Essigsäure: im Vakuum = 6,99%, 3 stündige Verkohlung 6,83%, 8 stündige Verkohlung 7,18%, 16 stündige Verkohlung 7,03%, 14 tägige Verkohlung 7,14%, also fast stets genau dieselbe Menge. Dies scheint uns auch praktisch gesehen eine sehr wichtige Tatsache zu sein, und zwar um so mehr, als die Auffassung unter den Vertretern der Technik vielleicht eher dem Gegenteil sich zu neigt und jedenfalls sehr schwankend und unsicher ist.

Da die Ameisensäure weit empfindlicher gegen Wärme als gegen Essigsäure ist, so ist es leicht erklärlich, daß ihre Menge am größten bei der Vakuumdestillation sein, und daß sie bei Destillation unter gewöhnlichem Druck mit der Abnahme der Verkohlungsgeschwindigkeit auch selbst abnehmen wird. — Die Menge des Methylalkohols ist gleich der der Essigsäure unabhängig von der Destillationszeit. Eine Ausnahme macht die Vakuumverkohlung mit etwas niedrigerem Methylalkoholgehalt. Möglich ist, daß dieser niedrigere Gehalt im Zusammenhang mit einem höheren Gehalt an Formaldehyd

steht. Auch besteht die Möglichkeit, daß er auf einer unvollständigen Auskondensierung beruht. Erst bei Verkohlung in vollständig geschlossenem Raum im Kathodenlichtvakuum in so großer Menge, daß der Holzspiritusgehalt bestimmbar ist, kann dies endgültig entschieden werden. — Die Menge des Formaldehyds nimmt mit der Zunahme der Destillationszeit ab, was darauf hindeutet, daß derselbe der primären Reaktion angehört.

4. Das Wasser und die Kohlensäure gehören sowohl der primären als der sekundären Reaktion an.

Die Menge des Wassers wurde bei 5 mm Vakuumverkohlung zu 16,64% von dem Trockengewicht des Holzes berechnet. Bei der 10 tägigen Verkohlung betrug der Berechnung gemäß die Menge des gebildeten Wassers 26% von dem Gewicht des Holzes.

Die Menge der Kohlensäure betrug bei 5 mm Vakuumverkohlung 5,95%, bei 8 stündiger Verkohlung 10,17%, bei 14 tägiger Verkohlung 12,62%. Diese Zahlen harmonisieren gut mit dem Übergang des primären Pechs zuerst in sekundäres Pech, wobei, wie im folgenden gezeigt werden wird, der disponible Wasserstoff stark zunimmt, was eine bedeutende Kohlensäurebildung voraussetzt.

E. Die thermischen Verhältnisse bei der Verkohlung von Birkenholz.

Die Verbrennungswärme ist, soweit sie nicht experimentell im Bombenkalorimeter hat bestimmt werden können, als die Summe der Wärmewerte des Kohlenstoffs und des disponiblen Wasserstoffs berechnet worden.

Da angenommen werden konnte, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit ziemlich stark auf das thermische Resultat einwirken würde, indem eine Zersetzung des primär entstehenden Pechs möglicherweise die eigentliche Ursache der plötzlichen Wärmeentwicklungen bildete, wie man sie bei der Verkohlung oft beobachten kann, wurden drei Serien von Untersuchungen angestellt, nämlich eine bei Destillation im ca. 5 mm Hg-Vakuum, eine in dem gewöhnlichen Ofen bei einer Verkohlungszeit von ca. 8 Stunden und eine mit einer Verkohlungszeit von 14 Tagen.

Es wäre natürlich von dem größten theoretischen Interesse gewesen, die Untersuchung an den beim höchstmöglichen Vakuum, dem Kathodenlichtvakuum, erhaltenen Produkten anzustellen. Die Verhältnisse sind hier auch aus dem Gesichtspunkte am günstigsten, weil die Verkohlung in einem absolut geschlossenen Raum stattfindet, die unerhörte Geschwindigkeit aber, mit welcher der Druck ansteigt, sobald das Kältemittel entfernt wird, macht besondere Vorrichtungen notwendig, die noch nicht ausexperimentiert worden sind.

1. Verkohlung von Birkenholz bei ca. 5 mm Quecksilberdruck.

Die Verkohlung wurde in derselben Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Nachdem die Gase die Ölpumpe passiert hatten, wurden sie aufgesammelt und auf gewöhnliche Weise analysiert. — Das Ergebnis der Analysen findet sich nachstehend in Tabellenform zusammengestellt. Die Zahlen bezeichnen Gewichtsprozente wasser- und aschefreier Substanz. Das Verkohlungsmaterial war, wie angeführt, lufttrockenes, gesundes Birkenholz von folgender Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	10,20 %
Asche . . . . .	0,23 „
Organische Substanz . . . . .	89,57 „

An dem Rohmaterial und der bei der Destillation erhaltenen Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Kalorienzahl ergaben die in Tabelle V angeführten Resultate.

Tabelle V.

Produkte	Zusammensetzung in %			Verbrennungswärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz . . . . .	49,49	6,04	44,47	4704
Holzkohle . . . . .	83,69	3,90	16,41	7820
Teer . . . . .	56,14	5,97	37,89	5547

Bei der trockenen Destillation des Holzes im 5 mm Hg-Vakuum wurde als Resultat zweier Versuche erhalten:



Holzkohle . . . . .	42,231 g = 19,54 ‰
Destillat . . . . .	150,816 g = 69,78 „
Kohlensäure . . . . .	12,859 g = 5,95 „
Kohlenoxyd . . . . .	7,089 g = 3,28 „
Methan . . . . .	1,967 g = 0,91 „
Äthylen . . . . .	0,432 g = 0,20 „
Defizit . . . . .	0,732 g = 0,34 „

Summa aschefreies und trockenes Holz . 216,126 g = 100,00 ‰

Das Defizit dürfte hauptsächlich von einer Absorption von Gasen in der Ölpumpe herrühren.

In Tabelle VI ist die Verkohlung als bei 275° geschehen angenommen worden. Die Reaktionswärme stellt die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des Holzes und der Destillationsprodukte, berechnet bei 0°, dar. Um die bei der Trockendestillation entwickelte freie Wärme zu erhalten, muß hiervon die Wärme abgezogen werden, die zur Erhöhung der Temperatur der Destillationsprodukte auf 257° verbraucht wird, vermindert um die Wärme, die zur gleichen Erhöhung der Temperatur des Holzes verbraucht wird.

Tabelle VI.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz bei 5 mm Hg-Vakuum.

Produkte	Gewichts-%	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal. pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	
Holzkohle . . . . .	19,54	7820	1528,0	12,8
Pech . . . . .	37,18	5547	2062,4	88,2
Essigsäure . . . . .	7,05	3500	247	14,8
Ameisensäure . . . . .	2,30	1341	30,8	5,2
Methylalkohol . . . . .	1,20	5310	64	4,7
Aceton . . . . .	0,03	7300	2,2	—
Formaldehyd . . . . .	1,30	4566	59,2	7,3
Kohlensäure . . . . .	5,95	—	—	3,6
Kohlenoxyd . . . . .	3,28	2430	79,7	2,2
Methan . . . . .	0,91	13060	118,8	1,8
Äthylen . . . . .	0,20	11860	23,7	0,3
Öle und Verlust . . . . .	4,42	8260	365,1	10,5
Wasser . . . . .	16,64	—	—	119,9
Summa	100,00	—	4580,9	271,3
Birkenholz . . . . .	—	4704	—	100,6

Thermisches Endresultat bei Verkohlung in 5 mm Hg-Vakuum:

Reaktionswärme . . . . .	Kal. +123,1
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 2,6
Freigemachte Wärme . . . . .	„ - 47,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ - 1,0
Verbrennungswärme der Gase . . . . .	„ +222,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 4,7

Die Reaktionswärme ist demnach zwar positiv, aber doch so schwach, daß die Destillation in ihrer Gesamtheit endothermisch wird im Gegensatz zu dem, was bei Destillation unter gewöhnlichem Druck der Fall ist. Man darf vermuten, daß es der sekundäre Verlauf der Trockendestillation oder mit anderen Worten die Zersetzung des Pechs ist, die die Wärmeentwicklung verursacht. Wir werden im folgenden sehen, daß dem wirklich so ist. Das Vakuumpech hat auch eine hohe Verbrennungswärme.

2. Verkohlung von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und einer Geschwindigkeit von ca. 8 Stunden.

Das Verkohlungsmaterial war ein gedrechselter Zylinder aus gesundem Birkenholz von ca. 850 g Gewicht und der Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	11,56 %
Asche . . . . .	0,25 „
Organische Substanz . . . . .	88,19 „
	<hr/> 100,00 %

An dem Rohmaterial, der Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme ergaben bei Berechnung für Wasser und aschefreie Substanz das in Tabelle VIII angegebene Resultat.

Tabelle VII.

Produkte	Zusammensetzung in %			Verbrennungswärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz . . . . .	49,65	6,20	44,15	4895
Holzkohle . . . . .	83,00	3,84	13,16	7860
Teer . . . . .	58,78	6,52	34,78	6053
Teeröl . . . . .	73,00	7,42	19,58	7875

Bei der Destillation des Holzes unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Verkohlungszeit wurde erhalten:

Holzkohle . . . . .	232,860 g = 30,85 %
CO <sub>2</sub> . . . . .	76,765 g = 10,17 „
CO . . . . .	26,946 g = 3,57 „
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	1,890 g = 0,25 „
CH <sub>4</sub> . . . . .	7,390 g = 0,98 „
Destillat . . . . .	404,620 g = 53,61 „
Defizit . . . . .	4,301 g = 0,57 „
<b>Summa wasser- und aschefreies Holz</b>	<b>754,772 g = 100,00 %</b>

Tabelle VIII.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Verkohlungszeit.

Produkte	Gewichts- %	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal. pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	
Holzkohle . . . . .	30,85	7860	2423,3	20,1
Pech . . . . .	16,94	6053	1025	40,2
Essigsäure . . . . .	6,77	3500	237	14,3
Ameisensäure . . . . .	0,61	1341	8,2	1,4
Methylalkohol . . . . .	1,49	5310	79,1	5,8
Aceton . . . . .	0,20	7300	14,6	1,1
Formaldehyd . . . . .	1,00	4566	45,7	5,6
Kohlensäure . . . . .	10,17	—	—	6,1
Kohlenoxyd . . . . .	3,57	2430	86,3	2,4
Methan . . . . .	0,98	13060	128	1,8
Äthylen . . . . .	0,25	11860	29,6	0,3
Überdest. Öl . . . . .	3,00	7875	236,3	7,1
Unbestimmbare Kohlenstoffverb.	3,69	8598	317,3	8,8
Wasser . . . . .	20,48	—	—	147,5
<b>Summa</b>	<b>100,00</b>	<b>—</b>	<b>4636,4</b>	<b>262,5</b>
Birkenholz . . . . .	—	4895	—	100,6

Thermochemisches Endresultat bei Verkohlung unter gewöhnlichem Druck und bei 8 stündiger Destillationszeit:

Reaktionswärme . . . . .	Kal. +258,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 5,3
Freigemachte Wärme . . . . .	„ + 96,7
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 2,0
Verbrennungswärme der Gase . . . . .	„ +244,4
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 5,0

Der rein thermische Verlauf der Trockendestillation ist somit als wenig abweichend von dem bei den theoretischen Verkohlungsversuchen befunden worden. Doch beträgt die freigemachte Wärme hier nur 97,9 Kal., während sie bei den genannten Versuchen auf 289 Kal. berechnet war. Der erstere Betrag hat größere Wahrscheinlichkeit für sich, denn er genügt zwar, um den Selbstverkohlungsprozeß auszuführen, nicht aber, um das Holz auf Verkohlungstemperatur zu erhitzen, so daß wasserfreies Holz nicht selbstverkohlen kann, wenn es an einem Punkte zuerst auf Verkohlungstemperatur erhitzt wird, was, wie sich auch herausstellen dürfte, wirklich der Fall ist.

### 3. Verkohlung von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und einer Verkohlungsgeschwindigkeit von 14 Tagen.

Das Birkenholz hatte die Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	10,3	%
Asche . . . . .	0,27	„
Organische Substanz . . . . .	89,43	„
	100,00 %	

An dem Rohmaterial, der Holzkohle und dem Teer ausgeführte Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme ergaben das in Tabelle IX angeführte Resultat, berechnet für wasser- und aschefreie Substanz.

Tabelle IX.

Produkte	Zusammensetzung in %			Ver- brennungs- wärme Kal.
	C	H	O	
Birkenholz . . . . .	49,49	6,04	44,47	4771
Holzkohle . . . . .	86,16	3,82	10,02	8097
Teer . . . . .	62,68	5,95	31,35	6343

Bei der Destillation des Holzes unter gewöhnlichem Druck und bei 14 tägiger Destillationszeit wurde erhalten:

Holzkohle . . . . .	282,131 g = 42,94 %
Kohlensäure . . . . .	82,932 g = 12,62 „
Kohlenoxyd . . . . .	14,890 g = 2,19 „
Methan . . . . .	4,365 g = 0,10 „
Äthylen . . . . .	0,682 g = 0,67 „
Destillat . . . . .	256,832 g = 39,10 „
Defizit . . . . .	15,589 g = 2,38 „

Summa wasser- und aschefreies Holz 656,921 g = 100,00 „

Das vorhandene Defizit rührt wahrscheinlich teilweise von leichtflüchtigen Ölen her.

Tabelle X.

Thermochemisches Resultat der Trockendestillation von Birkenholz bei gewöhnlichem Druck und 14 tägiger Verkohlungszeit.

Produkte	Gewichts- %	Verbrennungswärme in Kal.		Aufgenommene Wärme in Kal. pro in Gewichts-% enthaltener Quantität
		pro kg	pro in Gewichts-% enthaltener Quantität	
Holzkohle . . . . .	39,44	8097	3193	25,8
Pech . . . . .	1,81	6343	114,8	4,3
Essigsäure . . . . .	6,48	3500	226,8	13,7
Ameisensäure . . . . .	0,33	1341	4,4	0,8
Methylalkohol . . . . .	1,77	5310	94	6,9
Aceton . . . . .	0,20	7300	14,6	0,5
Formaldehyd . . . . .	0,70	4566	31,9	3,9
Kohlensäure . . . . .	12,62	—	—	7,6
Kohlenoxyd . . . . .	2,19	2430	53,2	1,5
Methan . . . . .	0,67	13060	33,5	1,2
Äthylen . . . . .	0,10	11860	11,9	0,1
Öl . . . . .	7,61	8173	62,2	18,1
Wasser . . . . .	26,08	—	—	187,9
Summa	100,00	—	4450,1	273,3
Birkenholz . . . . .	—	4791	—	100,6

Thermochemisches Endresultat bei Verkohlung unter gewöhnlichem Druck und bei 14 tägiger Destillationszeit:

Reaktionswärme . . . . .	Kal. +340,9
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 7,1
Freigemachte Wärme bei der Destillation . . . . .	„ + 169,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 3,5
Verbrennungswärme der brennbaren Gase . . . . .	„ + 148,6
in % der Verbrennungswärme des Holzes . . . . .	„ + 3,1

Diese Verkohlung hat sich demnach einem thermischen Grenzwert in entgegengesetzter Richtung wie die Vakuumverkohlung genähert.

#### 4. Thermische Übersicht über den Verkohlungsverlauf in den drei Verkohlungsversuchen. Endtemperatur 400°.

	5 mm Hg-Vakuum	Verkohlungszeit	
		8 Stdn.	14 Tage
Reaktionswärme . . . . .	Kal. +123,1	+258,6	+340,9
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„ + 2,6	+ 5,3	+ 7,1
Freigemachte Wärme . . . . .	„ - 47,6	+ 96,7	+169,2
in % der Verbrennungswärme des Holzes	„ - 1,0	+ 2,0	+ 3,5

Die thermisch nullwertigen Trockendestillationsprodukte sind Wasser und Kohlensäure. Ihre Mengen betragen in den drei Versuchen:

	5 mm Hg-Vakuum	8 stündige Destillation	14 tägige Destillation
H <sub>2</sub> O . . . . . %	16,64	20,48	26,08
CO <sub>2</sub> . . . . . „	5,95	10,17	12,62

Die thermisch verschiedenen Ergebnisse liegen demnach offenbar in diesem Umstande, d. h. mit anderen Worten, die Zersetzung des Pechs in Koks, Wasser und Kohlensäure ist ein Prozeß, der ausschließlich veranlaßt, daß Wärme bei Trockendestillation unter gewöhnlichem Druck frei wird.

#### 5. Trockendestillation von Pech.

Daß bei der Trockendestillation des Pechs wirklich Wärme entwickelt wird, läßt sich auf folgende Weise nachweisen. Ein Kolben wurde mit ca. 100 g Öl gefüllt und im Ölbad erhitzt. Sowohl der Kolben als auch das Ölbad waren mit Thermometern versehen. Die Erhitzung geschah langsam. Zwischen 230° und 275° stand das äußere Thermometer durchschnittlich 4° höher als das innere. Danach wurde das Öl durch ca. 100 g Pech ersetzt, worauf auf dieselbe Weise erhitzt wurde. Das innere Thermometer stand nun im Durchschnitt 5° höher als das äußere. Die Destillation konnte nicht weiter als bis zu ca. 275° getrieben werden, da die Masse so zähe wurde, daß sie den ganzen Kolben ausfüllte, so daß der Versuch ab-

gebrochen werden mußte. Das Destillat enthielt nur Spuren von Säure und keinen Methylalkohol oder Aceton (spez. Gew. des Destillats nach Destillation mit Alkali 1,00015), was der beste Beweis dafür zu sein scheint, daß eine langsamere Destillation, die eine vermehrte Verkohlung des Teers mit sich bringt, nicht direkt die Ausbeute von Essigsäure bzw. Ameisensäure, auch nicht die von Holzspiritus erhöhen kann.

**F. Lassen sich aus der obigen Untersuchung Schlüsse für die Holzverkohlungstechnik ziehen?**

In Anbetracht der verschiedenen und wohl oft ziemlich schlechten Beschaffenheit des Kohlholzes und des Vorhandenseins der Rinde, worauf hier keine Rücksicht genommen worden ist, können natürlich die in dieser Abhandlung angegebenen Ausbeuten, besonders die von Essigsäure und Methylalkohol, der, wenigstens was Birkenholz betrifft, wichtigsten Nebenprodukte, nie völlig erreicht werden. Da diese beiden Stoffe sich als Konstanten erwiesen haben, die von der Größe des Ofens und der Menge des Durchsatzes unabhängig sind, so sollte es freilich möglich sein, vorausgesetzt daß man für eine bestimmte Art von Holz die Ausbeute kennt, aus der Menge des Holzes die Ausbeute zu berechnen und umgekehrt. Da es indessen fast an das Unmögliche grenzt, sowohl die Menge destillierten Trockenholzes als auch genau die Ausbeuten unter den in der Praxis herrschenden Verhältnissen zu bestimmen, so dürfte damit nicht viel gewonnen sein. Andererseits kann man jedoch im Anschluß an die in dieser Abhandlung gewonnenen Resultate bestimmen, wie weit das spätere Stadium

Tabelle XI.

Das Verhältnis zwischen den Mengen Essigsäure und Ameisensäure bei Trockendestillation von Birkenholz unter verschiedenen Verhältnissen.

Verkohlungsgeschwindigkeit	Essigsäure	Ameisensäure
Kathodenlichtvakuum . . .	100	34
5 mm Hg-Vakuum . . . .	100	31,2
3 Stdn. Verkohlungszeit . .	100	10,9
8 „ „ . . . .	100	9,0
16 „ „ . . . .	100	8,4
14 Tage „ „ . . . .	100	5,1

des Trockendestillationsprozesses gediehen ist, und nur gegenüber diesem besteht eine Möglichkeit der Beeinflussung. Das Verhältnis zwischen der konstanten Essigsäure und der variablen Ameisensäure (Tabelle XI) muß nämlich ein treues Bild von der mittleren Verkohlungsgeschwindigkeit geben.

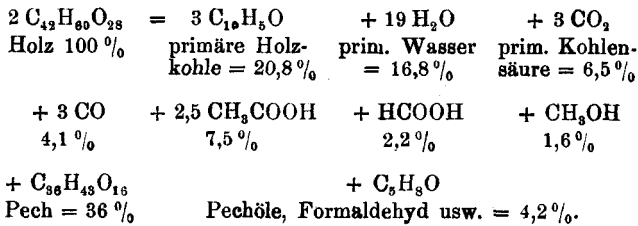
Wir finden, daß in diesem Verhältnis, auch abgesehen von der Vakuumdestillation, die ausschließlich theoretische Bedeutung hat, die Ameisensäurezahlen stark variieren, ja, es ist keineswegs unmöglich, daß in der Praxis größere Ameisensäurezahlen als 10,9 erhalten werden können, da die wirkliche Verkohlungsgeschwindigkeit oft viel größer sein dürfte als die von uns angewandte. Nun ist in dieser Abhandlung gezeigt worden, daß die Ameisensäure in untrennbarem Zusammenhang mit dem Pechgehalt der Holzsäure und mit der Ausbeute und der Beschaffenheit der erhaltenen Holzkohlen steht. Es ist demnach leicht ersichtlich, daß eine hohe Ameisensäurezahl hohen Pechgehalt der Holzsäure und eine niedrigere Ausbeute von Kohle loserer Beschaffenheit angibt, kurz Phänomene, die darauf hindeuten, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit groß gewesen ist; natürlich gilt auch das Gegenteil: eine niedrige Ameisensäurezahl gibt an, daß die Verkohlungsgeschwindigkeit gering gewesen ist mit dadurch bedingtem niedrigem Pechgehalt und hoher Ausbeute an festerer Kohle. Sinkt dagegen die Ameisensäurezahl unter die Ziffer 5, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß die Destillationsprodukte stark überhitzt worden sind, bevor sie die Retorte verlassen, woher man erwarten kann, daß sowohl die Essigsäure als der Methylalkohol mehr oder weniger unter ihre Konstanten gesunken sind. Es sei indessen hier zum Schluß bemerkt, daß das hier Angeführte streng genommen als nur für gesundes Birkenholz geltend bewiesen worden ist.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

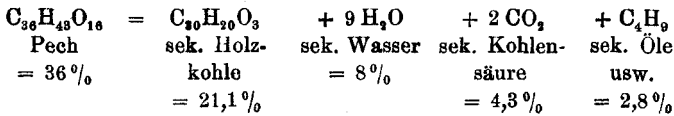
1. Die trockene Destillation des Birkenholzes hat einen primären und einen sekundären Verlauf.

Der primäre Verlauf geschieht am reinsten in hohem Vakuum (Kathodenlichtvakuum), wo das Pech wirklich überdestilliert, und zwar im wesentlichen nach der Formel:





Der sekundäre Verlauf geschieht am vollständigsten (bei hohem Druck oder) unter gewöhnlichem Druck bei äußerst langsamer Temperatursteigerung, wobei kein Pech erhalten wird, und zwar im wesentlichen nach der Formel:



Je langsamer die Temperatursteigerung demnach geschieht, um so geringer gestaltet sich die Ausbeute an Pech, und um so höher steigt die Ausbeute an Holzkohle, Wasser, Kohlen-säure und Pechölen.

2. Die Menge der Essigsäure ist bei Destillation unter gewöhnlichem Druck nahezu unabhängig von der Verkohlungs-geschwindigkeit gewesen und hat für wasser-, asche- und rinden-freies, geradfaseriges, gesundes Birkenholz etwa 6,5% betragen. Bei der Trockendestillationstemperatur, 250°—400°, ist dem-nach die Essigsäure bei der Konzentration, die dabei vorkommt, nahezu beständig, doch gehen ein oder einige Prozente davon in Aceton über. Bei Destillation im Vakuum ist die Menge der Essigsäure etwa 0,5% größer.

3. Die Menge der Ameisensäure ist am größten bei Vakuum-verkohlung gewesen, 2,3%. Bei Trockendestillation unter ge-wöhnlichem Druck nimmt sie mit sinkender Geschwindigkeit von 0,7% bei 3 stündiger Verkohlung auf 0,3% bei 14 tägiger Verkohlung ab. Die Ameisensäure ist demnach bei der Trocken-destillationstemperatur des Holzes in der Konzentration, in der sie primär entsteht, nicht beständig.

4. Die Menge Methylalkohol ist gleichfalls unabhängig von der Verkohlungsgeschwindigkeit gewesen und hat etwa 1,5% von dem Gewicht des wasser- und aschefreien Holzes

betragen. Methylalkohol ist somit gleich der Essigsäure bei der Trockendestillationstemperatur des Holzes in der Konzentration, in der sie dabei vorkommt, beständig.

5. Wasser und Kohlensäure nehmen mit abnehmender Verkohlungs geschwindigkeit zu.

6. Der Acetongehalt ist nahezu gleich Null bei Vakuumdestillation gewesen. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck stieg er von 0,15% auf 0,3% bei abnehmender Verkohlungs geschwindigkeit. Aceton ist demnach wesentlich ein sekundäres Produkt der Essigsäure.

7. Holz säure von Birkenholz enthält Formaldehyd im Betrage von 1% des Trockengewichts des Holzes. Derselbe wird leicht durch Alkalien in Ameisensäure und Methylalkohol umgewandelt.

8. Der Gehalt der Holz säure an flüchtiger Säure kann nicht durch Neutralisierung mit Kalk, Konzentration des essigsauren Kalks und Destillation mit Phosphorsäure bestimmt werden. Er wird am besten durch Titrieren nach vorhergehender Extraktion der Phenole mittels Chloroform bestimmt.

9. Die Ameisensäure wird durch Kochen der Holz säure mit gelbem Quecksilberoxyd und Aufnahme der entwickelten Kohlensäure in einen gewogenen Kaliapparat bestimmt.

10. Die Reaktionswärme der Trockendestillation, berechnet für 0°, ist positiv sowohl bei dem primären als bei dem sekundären Verlauf befunden worden, was in der Abspaltung des thermisch nullwertigen Wassers und der Kohlensäure seinen Grund hat. Sie ist demnach am niedrigsten bei Destillation im Vakuum (2,6% der Verbrennungswärme des Holzes) und steigt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck mit der Abnahme der Verkohlungs geschwindigkeit (von 5,3% bei 8 stündiger Verkohlung auf 7,1% bei 14 tägiger Verkohlung, alles in Prozenten der Verbrennungswärme des Holzes).

11. Die bei der Trockendestillation freigemachte Wärme ist negativ bei Destillation im Vakuum ( $-1,0\%$  von der Verbrennungswärme des Holzes), aber positiv bei Destillation unter gewöhnlichem Druck ( $+2,0\%$  bei 8 stündiger Verkohlung,  $3,5\%$  bei 24 tägiger Verkohlung, alles in Prozenten von der Verbrennungswärme des Holzes). Der Betrag der in den „theo-

retischen Verkohlungsversuchen“ berechneten freigemachten Wärme ist zu hoch.

12. Das Verhältnis zwischen dem Essigsäuregehalt der Holzsäure (= 100) und dem Ameisensäuregehalt (hier Ameisensäurezahl genannt) ist charakteristisch für den Verlauf der Verkohlung. Die Ameisensäurezahl der Vakuumverkohlung für Birkenholz ist 32, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck und bei großer Verkohlungsgeschwindigkeit 11, bei sehr geringer Geschwindigkeit 5. Die Ameisensäurezahl gibt demnach ein Maß für die Geschwindigkeit der Verkohlung und damit auch für die Pechmenge in der Säure, für die Kohlenausbeute und für die Beschaffenheit der Kohle ab. Sinkt sie unter 5, so hat eine starke Überhitzung der Reaktionsprodukte stattgefunden.

Mit Verkohlungsgeschwindigkeit ist die Zeit gemeint, die nötig ist, um so gleichförmig wie möglich die Temperatur bei einer bestimmten Menge Holz von 250° auf 400° zu erhöhen.

Stockholm, Juli 1914.

## Über Anilidochinone.

### Einwirkung von $\alpha$ -Naphtochinon auf p-, m- und o-Aminobenzoesäure;

von

**Rudolf Hauschka.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

In letzter Zeit haben W. Suida<sup>1)</sup> und gleichzeitig Scharwin<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, daß das Anfärben von Wolle darauf zurückzuführen sei, daß die chinoide Gruppe des Farbstoffes auf die aktive Aminogruppe der Proteine einwirke. Die Eigenschaften der Färbung stehen mit den Eigenschaften der Anilidochinone in Einklang.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiolog. Chem. 85, 308.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1913, S. 254.