

Man verdünnt nun mit 2 Th. Wasser, schüttelt die ungelösten Antheile, welche die Verunreinigungen neben etwas ungelöstem Jonon enthalten, dreimal mit Äther aus und destillirt die wässrige Bisulfidlösung im Dampfstrom. Hierbei wird in der Hauptsache nur  $\beta$ -Jonon abgespalten. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass die übergelassenen Öltropfen spärlicher werden und der Inhalt des Kolbens anfängt, stark zu schäumen. Das übergegangene  $\beta$ -Jonon wird dem Destillat (2—3 Liter) mit Äther entzogen. In den Destillirkolben giebt man nun eine Lösung von 30 g Ätznatron und treibt das dadurch abgespaltene  $\alpha$ -Jonon im Dampfstrom ab.

Zum Nachweise des  $\alpha$ -Jonons stellt man nach Methode II das p-Br-Phenylhydrazon dar. Dasselbe schmilzt roh bei 138—140°, nach 1—2 maligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol bei 143° (bei schnellem Erhitzen wird zuweilen auch 145° beobachtet). Die Krystalle zeigen charakteristische Formen: aus Ligroin sechseckige Platten<sup>a)</sup>, aus Alkohol rechteckige Tafeln mit abgeschrägten Ecken.

Zur Charakterisirung des  $\beta$ -Jonons dient sein Semicarbazon (c. No. V), welches aus wenig heissem Alkohol in derben, weissen (an der Luft gelb werdenden) Krystallen vom Fp. 148° erhalten wird. Das Semicarbazon wird durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten. Das dabei abgeschiedene  $\beta$ -Jonon giebt, in der beschriebenen Weise mit p-Br-Phenylhydrazin behandelt, ein p-Br-Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in grossen rechteckigen, bei 118° schmelzenden Tafeln krystallisirt, die wenig länger als breit sind.

V. Nachweis von wenig  $\alpha$ -Jonon neben viel  $\beta$ -Jonon. Der Nachweis geringer Mengen  $\beta$ -Jonon in einem Jononpräparate gelingt leicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren (No. IV). Liegt aber der umgekehrte Fall vor, dass ein Jonon in der Hauptsache aus  $\beta$ -Jonon besteht und nur einige Procente  $\alpha$ -Jonon enthält, so kann man zwar gleichfalls nach No. IV verfahren; für den qualitativen Nachweis führt aber die folgende Methode schneller zum Ziele. Man erkennt ein solches Jonon in der Vorprobe (No. II) daran, dass das p-Br-Phenylhydrazon in rohem Zustande zwischen 110 und 116° schmilzt. 10 g der unter 12 mm bei 125—135° siedenden Fraction werden mit einer Lösung von 7 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in 40 g Wasser und mit Alkohol bis zur Lösung ver-

setzt, 12—15 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser gefällt. Das rohe Semicarbazon wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und in etwa 50 g Alkohol gelöst. Diese Lösung scheidet nach einigem Stehen in der Kälte einen grossen Theil des vorhandenen  $\beta$ -Jonon-Semicarbazons ab, während der Rest mit dem  $\alpha$ -Jonon-Semicarbazon in der Mutterlauge verbleibt. Ist  $\alpha$ -Jonon in nicht zu geringer Menge vorhanden, so lässt die Krystallisation zuweilen länger auf sich warten. Durch Reiben mit dem Glasstabe und Impfen mit einem Krystalle  $\beta$ -Jonon-Semicarbazon erfolgt sie dann sofort. Das ausgeschiedene Semicarbazon wird abgesaugt und mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen. Es zeigt meist schon nach einmaliger Krystallisation aus wenig heissem Alkohol den Fp. 148°.

Die ersten alkoholischen Mutterlaugen, welche das gesammte  $\alpha$ -Jonon enthalten, werden mit etwas verdünnter Schwefelsäure 2 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Äther isolirt. Dasselbe giebt nun ein p-Br-Phenylhydrazon, aus welchem durch mehrmals wiederholte Krystallisation leicht das  $\alpha$ -Jonon-p-Br-Phenylhydrazon in seinen charakteristischen Krystallen zu erhalten ist.

Holzminden, Januar 1900.

### Verkohlung von Holzabfällen.<sup>1)</sup>

Von Dr. Hermann Fischer.

Mit Nachstehendem wird bezweckt, diejenigen wesentlichen Gesichtspunkte in Kürze zusammenzufassen, welche bei einer rationalen und rentablen Holzabfall-Verkohlung zu beachten sind.

Die Zahl der Patente, welche die trockene Destillation von Holzsägemehl (Holzkleie), Holzspänen, ausgelaugten Farb- und Gerbhölzern u. s. w. betreffen, ist eine ziemlich grosse, und obschon seit langen Jahren die chemische Verwerthung dieser Abfallstoffe zwecks Gewinnung von Holzgeist, Holzessigsäure und Holzkohle hier und da versucht worden ist, war doch bis jetzt meines Wissens keine Verkohlungsmethode im Stande, sich im grossen Betriebe dauernd zu behaupten. Trotzdem und weil bedeutende Mengen genannter Abfälle in verschiedenen Ländern billig, oft fast umsonst zu haben sind, und da auch der Consum an Holzverkohlungsproducten ein sehr grosser und noch anwachsender ist, werden noch

<sup>a)</sup> Berichte 31, 852.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 9. Januar 1900 im Bezirksverein Berlin des Vereins deutscher Chemiker.

immer neue Patente bekannt. Übrigens lassen auch schon die Namen dieser Producte und deren Derivate, wie Methylalkohol, Denaturirungsholzgeist, Essigsäure, Bleizucker, Aceton, Formaldehyd, Holzkohle u. s. w. erkennen, welche hohe wirthschaftliche Bedeutung der Holzverkohlungs-Industrie überhaupt und für alle Zeit zukommt! Alle diese Gründe haben veranlasst, dass sich seit mehreren Jahren auch das Grosscapital der Abfallholz-Verkohlung zugewendet hat, und zwar war es die Actiengesellschaft für Trebertrocknung in Cassel, welche zuerst diesen Industriezweig im grössten Maassstabe aufnahm, allerdings ohne bisher durchaus zufriedenstellende Betriebsergebnisse erzielt zu haben. Diese wenig befriedigenden Ergebnisse bisheriger Verkohlungsanlagen für Holzabfälle regen zunächst die Frage nach den technischen Gründen hierfür an, sowie nach der Möglichkeit der Rentabilität ganz im Allgemeinen.

Es ist den Lesern nicht entgangen, dass vor einiger Zeit ein erbitterter Kampf, der durch Broschüren, Circulare und besonders die Tagespresse bekannt geworden ist, zwischen einer Anzahl grösserer Verkohlungs-Industrieller für Ganzholz (Schnittholz) und der genannten Actiengesellschaft entbrannt ist, und zwar aus hier nicht discutablen Gründen. Bei diesem Streite sind Behauptungen und Gegenbehauptungen mancherlei Art aufgestellt worden, so auch bezüglich der Rentabilität der Verkohlung von Holzabfällen. Von der einen Seite ist ein Gewinn hieraus als zweifelhaft bezeichnet worden, von der gegnerischen als zweifellos. Jedenfalls liegt die Wahrheit in der Mitte, insofern als erwiesenermaassen unter gewissen localen Bedingungen, die nicht zu selten auftreten, gewisse Holzabfälle sehr wohl mit Vortheil verkohlt werden können. Entgegengesetzte Behauptungen sind nicht bewiesen und resultiren wohl nur aus den oben zugegebenen Misserfolgen, welche ihren Grund in Fehlern technischer bez. commercieller Art hatten. Es lassen sich z. B. gewisse Sorten Sägemehl, Späne, kleiner Klötzer, ausgelaugter Farbhölzer, wie Blauholz u. s. w., mit grossem Nutzen da verkohlen, wo diese Abfälle in grosser Menge billig zur Verfügung stehen, wo Brennmaterial theuer ist und die Verkohlungsproducte schlank und ohne zu starke Belastung durch Transportspesen abzusetzen sind, unter der Voraussetzung natürlich, dass Apparatur und Betriebsweise rationell sind, also einfach, zweckentsprechend gut und billig. Wie bei der Ganzholzverkohlung,

so ist auch hier die Rentabilität von Fall zu Fall verschieden gross und abhängig von denjenigen, jeweils verschiedenen Factoren, welche eine Betriebsgewinn-*Calculation* zusammensetzen.

Aus dieser letzteren, also aus der praktischen Erfahrung, ergibt sich bekanntlich als oberster Grundsatz für die Ganzholzverkohlung, dass der gezahlte Holzpreis nahezu durch den Erlös aus den erzielten Holzkohlen gedeckt werden muss. Daraus folgt offenbar, dass der Verkaufswerth der erhaltenen chemischen Producte, Holzgeist und Essigsäure bez. ihrer Derivate, nennenswerth die totalen Fabrikationsunkosten übersteigen muss, andernfalls man unvortheilhaft arbeitet<sup>2)</sup>. Wie steht es damit bei der Verkohlung von Holzabfällen?

Die letzteren finden bis jetzt meist nur Verwendung als Heizmaterial, besonders für die Dampfkessel und zwar seitens ihrer Besitzer selbst. Der Heizwerth dieses Materials, das etwa 40—60 Proc. Wasser (Feuchtigkeit) enthält, ist ca. 3 Mark pro 1 t, berechnet aus dem Wasserverdampf im Dampferzeuger. Nun erzielt man in einem rationalen Betriebe  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des lufttrocknen Holzes als Holzkohlenklein bez. -Gries, also rund 330 kg pro Tonne Abfallholz. Ferner muss alles Holzkohlenklein, im ungünstigsten Falle, tel quel, im eigenen Betriebe verfeuert werden, was da, wo Steinkohlen oder anderes Brennmaterial theuer sind, nicht unvortheilhaft ist. Die Holzkohlenfeuerung kann entweder die Feuerung mit Sägemehl etc. ersetzen, oder das Holzkohlenklein dient im eigenen Verkohlungsbetriebe, wo der Bedarf an Brennmaterial erfahrungsgemäss nicht vollkommen durch die selbsterzielte Holzkohle gedeckt wird, wo also letztere voll abgesetzt werden kann, vorausgesetzt, dass man in den Verkohlungsfabriken den rohen Holzessig weiter verarbeitet, wie es ja allermeist geschieht. Der Absatz des Holzkohlenkleins ist somit gesichert und es fragt sich nur, wie hoch mindestens das letztere im vorliegenden Falle zu bewerthen ist.

Auf Treppenrosten, wie sie zur Verfeuerung von Holzabfällen bisher dienten, selbst schon auf geeignetem Planroste, entwickelt das Holzkohlenklein direct, besser noch nach Zusatz von etwas Wasser, Holzabfall und selbsterhaltenem Holztheer bez. anderen billigen, brennbaren Stoffen, wie Naphtarückständen u. s. w., nach meinen eigenen Erfahrungen einen ganz befriedigenden calorischen Effect, der, in Geld ausge-

<sup>2)</sup> Von dem Holztheer ist hier abgesehen.

drückt, etwa 1,50—2 M. pro 100 kg Holzkohlenklein — in kohlenarmen Gegenden mehr — beträgt; das macht 6 Mark ungefähr für das Quantum, welches man aus einer Tonne Holzabfälle erhält, die nass 3 M. (siehe oben), wenn lufttrocken, mit ca. 20—25 Proc. Wasser gerechnet, 4—5 M. werth ist. Bei einer Werthung der lufttrocknen Abfälle mit durchschnittlich 5 M. kann sonach sowohl ihr Verkäufer als Käufer gut bestehen, angenommen, dass jener am Verkohlungsunternehmen interessirt ist. So wird also auch hier, d. h. bei Verkohlung von Holzabfällen, der obengenannten Grundbedingung der Rentabilität der Holzverkohlung in geschlossenen Gefässen ungezwungen entsprochen; der Holzpreis wird durch den Werth der Holzkohle gedeckt, selbst in dem ungünstigsten Falle, dass man das Holzkohlenklein (Staub) selbst verfeuert.

Günstiger stellt sich allerdings zur Zeit das Preisverhältniss zwischen Holzabfall und Holzkohlenklein nur in wenig Fällen, da ein hinreichender lohnender Absatz für letzteres, selbst in briкетtirter Form, noch nicht gefunden ist. In Zukunft aber, und vielleicht bald, kann sich dies sehr zu Gunsten der Abfallholz-Verkohlung ändern, denn es ist eine bekannte Thatsache, dass irgend ein Product, welches sich schnell, billig und in grossen Mengen dem Markte aufdrängt, vielfach Anregung zu seiner Verwerthung giebt. So stellt die Wahrscheinlichkeit einer künftigen lucrativeren Verwendung von Holzkohlenklein bez. -Staub der in Rede stehenden Industrie kein ungünstiges Prognostikon.

Auch ich möchte hier Anregung zum Nachdenken über neue Absatzgebiete für Holzkohlenklein gegeben haben und erinnere an die Verwerthbarkeit zu Filtrationszwecken, Kohlenstaubfeuerung (rauchlos), unverbrennlichen Steinen bez. leicht und rauchlos verbrennlichen — je nach den Zusätzen, — Calciumcarbid, Schmelzprocessen, Giessereizwecken, als Isolir- bez. Kälteschutzmittel u. s. w. Dem Auffinder neuen Absatzes würde eine reichliche Entlohnung sicher sein.

Zu der anderen Frage, ob der Werth der chemischen Producte aus den Holzabfällen reichlich die Betriebs- und allgemeinen Geschäftskosten deckt und so dem Verkohler eine nennenswerthe Rente sichert, ist Folgendes zu bemerken. Die Generalunkosten sind dieselben, gleichgiltig, ob man Schnittholz oder Abfallholz verarbeitet. In der Verschiedenartigkeit dieser beiden Materialien liegen aber beiderseits verschiedene Vor- und Nachtheile begründet, und zieht man hieraus gleichsam die Bilanz, so ergibt

sich für die Abfallholz-Verkohlung gleichfalls eine zweifelloste Rentabilität. Es ist zwar noch nicht gelungen, aus Holzklein eine ebenso hohe Ausbeute an Holzgeist und Essigsäure zu erzielen, wie aus Ganzholz derselben Sorte, auch dann nicht, wenn man die Holzabfälle vor der Verkohlung möglichst vollkommen entwässert und briкетtirt. Die Gründe hierfür sind verschiedener Art; so stellen z. B. Abfälle nie ein so homogenes Rohmaterial dar, wie auserlesenes gutes Scheitholz. Der Ausfall an den beiden chemischen Producten lässt sich jedoch sehr reduciren und kann aufgewogen werden durch Vortheile, die auf Seite der Ganzholzverkohlung fehlen. So lassen sich Abfälle, ohne irgend einen Nachtheil andererseits, viel rascher verkohlen, einschliesslich der erforderlichen Vortrocknung<sup>3)</sup>. Ferner lässt sich deren vollkommene und ganz gleichmässige Durchkohlung bei einer weit niedrigeren Endtemperatur herbeiführen. Dadurch wird ohne Zweifel an Arbeitslohn und Heizmaterial, sowie an Verkohlungsapparaten und deren Abnutzung gespart. Eine vortheilhafte Folge der niederen Verkohlungstemperatur ist, dass auch der erzielte Rohessig thatsächlich von einer auffälligen Reinheit ist, gegenüber z. B. dem besten Buchenholzessig; selbst Nadelhölzer ergaben mir ein Rohproduct, das viel weniger Theer und Holzöle enthielt, als man erwarten musste. Dieser Umstand fällt aber sehr ins Gewicht bei der Weiterverarbeitung des rohen Holzessigs, sowohl bezüglich der hierzu nöthigen Apparate und der Arbeitsweise, als in Betreff der Reinheit der entstehenden Endproducte. Ferner ist die bei niedriger Temperatur hergestellte Holzkohle leicht entzündlich. Schliesslich kann noch an Arbeit gespart werden durch Betriebseinrichtungen, die für die Verkohlung von Schnittholz in Retorten nicht anwendbar sind, z. B. bez. der Füllung und Entleerung der Verkohlungsapparate, worauf später noch hingewiesen wird. Auch ist von anderer Seite bereits mit Recht hervorgehoben worden, dass Scheitholz 1—2 Jahre an der Luft liegen muss, um lufttrocken und brauchbar zur Verkohlung zu werden. Hierin liegt Zinsenverlust eines grossen investirten Capitals, sowie Capitalverlust durch partielles Stockigwerden des lagernden Holzes. Das sind Verluste,

<sup>3)</sup> Eine Verkohlungsretorte für Scheitholz, von ca. 2,5 Raummeter Inhalt oder für 1000 kg Holz, beansprucht zur Füllung, Verkohlung und Entleerung 20—24 Stunden. Der weiter unten erwähnte Verkohlungsapparat für Holzabfälle kostet nicht mehr als diese Retorte, verarbeitet aber in 24 Stunden 2000 kg lufttrockene Abfälle, also etwa das Doppelte.

die bei Abfällen fortfallen, da diese eben in direct auf einander folgenden Operationen getrocknet und verkohlt werden können, Verluste, denen man allenfalls den geringen Aufwand an Brennmaterial bez. Dampf für die bei Abfällen nöthigen Rührwerke entgegensetzen kann.

Aus diesem Vergleiche mit der rentablen Ganzholzverkohlung in Retorten bez. Meileröfen ergibt sich also auch bezügl. des Erlöses aus den chemischen Producten, wie vorher bei der Verwerthung des Holzkohlens, die bestimmte Bejahung der Rentabilität der Abfallholzverkohlung. Bei dieser spielt übrigens die Verwerthung der Holzkohle eine andere Rolle als bei jener.

Setzt man in die Rentabilitätsberechnung das Holz zur Verkohlung, die erzielte Holzkohle und den gesammten Brennmaterialbedarf mit Null ein, wie es grosse Sägewerke des Auslandes gewünscht haben, so ist die Rente natürlich eine noch höhere, als bei der gewöhnlichen, hier zu Grunde gelegten Calculation.

Was die geeignete Arbeitsweise und Apparatur für den Verkohlungsbetrieb betrifft, so ist zunächst selbstredend, dass alle Betriebsoperationen fortzulassen sind, die nicht unbedingt erforderlich sind. Das ist gleichwohl nicht immer geschehen, was vor Allem vom vollkommenen Entwässern der Holzabfälle und deren Brikettirung vor der Verkohlung, zwei sehr theuren Operationen, gilt, deren Vortheile die verursachten Kosten keinesfalls aufwiegen und die bereits und hauptsächlich bedeutende Geldverluste gebracht haben. Eine effective Trocknung ausserhalb des Verkohlungsapparates ist weder nöthig noch leicht zu erreichen, da sie mit Dampf zu zeitraubend, auch theuer ist und mit freiem Feuer bez. durch Gasheizung grosse Vorsicht erheischt. Eine Trocknung auf 20—25 Proc. Feuchtigkeit bietet hingegen keine grossen Schwierigkeiten, lässt sich, praktisch angefasst, auch billig erzielen und ist vollkommen hinreichend, um einen Rohessig zu erhalten, dessen Concentration eine rationelle Weiterverarbeitung gestattet. Welchen unwesentlichen Einfluss z. B. die letzten 10 Proc. Wasser in den Holzabfällen auf den Titer des Rohessigs haben, ist leicht rechnerisch dargethan.

Es sei hier nebenbei bemerkt, dass Ganzholz und Holzabfall nicht auf gleiche Weise vorgetrocknet werden können, wie schon angedeutet wurde. Jenes trocken gleichmässig bis zu einem gewissen Grade durch bei längerem Lagern an der Luft, während z. B. Sägemehl hierbei Wasser an-

zieht und feucht wird. Die Feuchtigkeit des Holzes spielt aber auch in beiden Fällen eine ganz verschiedene Rolle. Holzabfälle können nämlich ohne Nachtheil viel feuchter in die geeigneten Verkohlungsapparate gegeben werden, als Ganzholz in die Retorten, da jene fast vollkommen entwässert werden (im Verkohler), noch ehe ihre Verkohlung beginnt. Das Wasser hat also hier keinen chemischen, zerlegenden Einfluss auf die Producte der Verkohlung im status nascens. Anders bei Ganzholz. Dasselbe beginnt bereits äusserlich zu verkohlen, noch ehe das Innere entwässert ist. Es bilden sich also Wasser und chemische Producte gleichzeitig — von dem chemisch sich bildenden Wasser ist hier abgesehen —, die auf einander zum Nachtheil der Ausbeute einwirken. Ganzholz soll daher möglichst trocken zur Verkohlung gelangen, was übrigens auch noch durch andere Umstände gefordert wird, während Sägemehl z. B. von etwa 60 bis auf 30 Proc. Wasser in einem Trockenapparat und von 30 Proc. bis zur vollständigen Entwässerung im Verkohlungsapparat getrocknet werden kann, um darauf erst bei neuer Wärmezufuhr zu verkohlen<sup>1)</sup>. Zu beiden Phasen der Trocknung kann man den unvermeidlichen Wärmeüberschuss benutzen, der bei der Ganzholzverkohlung entweder durch Abkühlung der „abgetriebenen“ Retorten verloren geht oder in den Rauchkanal abzieht.

Schnelle, gleichmässige und hinreichende Trocknung und Verkohlung erzielt man, wenn man die Holzabfälle während dieser beiden Arbeiten langsam durchrührt, was, wie gesagt, wenig Kraftaufwand erfordert. Die Folgen dieses nothwendigen Umrührens sind übrigens die oben erwähnten Vortheile der Holzabfallverkohlung. Hierbei ist es richtiger, in Anbetracht der Ersparniss an bewegender Kraft und Schonung der Apparate das Holz in festliegenden Apparaten zu bewegen, anstatt dasselbe mit dem ganzen Apparate in Bewegung zu bringen.

Was das Brikettiren der Holzabfälle anlangt, so ist dasselbe, abgesehen von dessen hohen Kosten, auch deshalb nicht rationell, weil Holz im Allgemeinen doch um so schneller und gleichmässiger durchkohlt, je mehr es zerkleinert ist. Eine Hülle von Holzkohle, die bekanntlich ein schlechter Wärmeleiter ist, umgiebt im Beginn des Verkohlungsprocesses das Holz in Scheiten, Briketts u. s. w.; dadurch wird das Eindringen der ferner von aussen zugeführten

<sup>1)</sup> Der stark wässrige Vorlauf kann getrennt aufgefangen werden behufs gesonderter Verwerthung.

Wärme ins Holzinere erschwert. Letzteres wird erst dann vollkommen verkohlt sein, wenn die Hülle bereits „überkohlt“ ist. Dies bedingt längere Verkohlungsdauer, grösseren Bedarf an Heizmaterial, grössere Abnutzung der Apparate, sowie andere Verluste. Dieselben nehmen mit der Dicke der Holzkörper zu, weshalb diese auch beschränkt ist. Bei der Ganzholzverkohlung sind diese Übelstände unvermeidlich; wer aber Holzabfälle, die am vortheilhaftesten direct verkohlbar sind, erst brikettirt, läuft hiernach den Verlusten geradezu in die Arme. Der Hauptanlass zur Brikettirung war wohl der Umstand, dass besonders Sägemehl sich nicht vollkommen verkohlen lässt, ohne durchgerührt zu werden. Man brikettirte, anstatt einfach zu rühren, was viel näher lag.

Die technischen Gründe der eingangs behaupteten Nicht-Rentabilität der bisherigen Holzabfallverkohlungs-Fabriken waren sonach das Bestreben, die Abfälle vollkommen zu entwässern, die Brikettirung derselben, unzweckmässiges Trocknen und Verkohlen überhaupt, ferner zu complicirte und theure Apparatur und Betriebsweise.

Noch eines Umstandes muss hier gedacht werden, das ist die zu rasche Trockendestillation des Holzes. Es ist bekannt, dass mit der Schnelligkeit des Erhitzens von Holz eine Abnahme der ausgebeuteten Holzverkohlungsproducte und Zunahme von nicht condensirbarem, brennbarem Gase stattfindet, welch' letzteres zur Beheizung der Verkohlungsapparate dient. Dasselbe gilt auch für Steinkohle, weshalb man bei der Leuchtgasfabrikation, wo man eben in der Hauptsache Gas wünscht, die Kohlen möglichst rasch auf die Zersetzungstemperatur bringt. Beim Destilliren von Holz ist also umgekehrt ein gewisser Zeitverbrauch bis zum Eintritt der chemischen Zerlegung erforderlich, der von verschiedenen Umständen wechselnd beeinflusst wird. Ganzholzverkohler gebrauchen vielfach 20 Stunden und mehr, um ihre Verkohlungsretorten „abzutreiben“, und ist dies offenbar richtiger als das Bestreben, in gewisser Zeit möglichst viel Holz aus einer Retorte abzudestilliren. Bei Holzabfällen lag nun die Gefahr einer unfreiwillig zu raschen Verkohlung vor, also einer wesentlich verringerten Ausbeute. Es hat sich aber ergeben, dass man sehr rasch ohne Nachtheil verkohlen kann, wie oben erwähnt. Bringt man z. B. das Trocknen in directe Verbindung mit dem Verkohlen, so dass beide Arbeiten zwar räumlich getrennt vorgenommen

werden, aber zeitlich unmittelbar aufeinander folgen, ohne dass zwischen beiden Phasen des Betriebes das Holz sich erst wieder abkühlen kann oder überhaupt erst wieder an die freie Luft kommt, so erstreckt sich die gesammte Verkohlungsdauer gleichsam auf die mechanische Vortrocknung und die folgende eigentliche chemische Zersetzung zusammen. Man erhält auf solche Weise aus den Holzabfällen Ausbeuten an Holzgeist, Essigsäure und Holzkohle, die kaum zu übertreffen sind. Schliesslich kann man die Verkohlung noch vortheilhaft auf eine eigenartige, sehr einfache Weise beschleunigen. Meine Versuche in dieser Beziehung sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Dass die Rentabilität einer Holzabfall-Verkohlungsfabrik auch von deren Umfang abhängt, ist einleuchtend, da die Generalunkosten um so grösser sind, je kleiner der Betrieb ist. Anders liegt es da, wo die Verkohlung von Holzabfällen an eine bestehende Ganzholz-Verkohlung angeschlossen werden kann, oder wo ein lohnender Absatz für Rohessig vorhanden ist. In solchen Fällen sind alle Unkosten wesentlich kleiner, besonders werden die immerhin theuren Destillationsapparate gespart. Der Verkauf des rohen Holzessigs ist freilich weniger vortheilhaft als seine Verarbeitung auf Holzgeist und Acetat (Holzkalk, Bleizucker, essigsaures Natron u. s. w.).

Noch sei darauf hingewiesen, dass im Allgemeinen Hartholz eine grössere Ausbeute an Holzgeist und Essigsäure liefert als Weichholz; so giebt Buche mehr als Tanne, gleichgiltig wie man operirt. Hierin liegt gleichsam ein diagnostisches Merkmal für verschiedene Holzsorten. Alle Hölzer geben Holzgeist und Essigsäure, aber in verschiedener Menge; der Grund hierfür ist nicht bekannt. Die Ausbeute an Holzkohle hingegen ist nach meiner Erfahrung viel weniger variabel. Man könnte aus dem Gesagten schliessen, dass Cellulose kein Körper von constanter chemischer Constitution ist. Wahrscheinlich sind auch die sonstigen im Pflanzenkörper enthaltenen organischen und anorganischen Stoffe an der Ausbeute mitbetheiligt und wäre es eine dankenswerthe Aufgabe und für Wissenschaft und Technik gleich interessant, einmal der Ursache dieser Erscheinung nachzugehen.

So viel über die allgemeine Rentabilität der Verkohlung von Holzabfällen, über die hauptsächlichsten technischen Gründe der bisherigen geringen Erfolge dieses Industriezweiges, sowie betr. die wesentlichen Gesichtspunkte für eine rationelle und ren-

table Verkohlung. Auch die commerciellen Fehler zu beleuchten, die vielfach an den Misserfolgen Schuld hatten und die das Vertrauen zur Holzabfalldestillation so schwer und unberechtigt erschütterten, ist hier nicht der Platz. Es ist kein stichhaltiger Grund vorhanden, der letzteren ihre Zukunft abzusprechen, und es ist bereits erwiesen, dass sie je nach den Umständen eine Rente von 10 bis 15 Proc. und mehr abwerfen kann.

Aus den vorausgegangenen Erwägungen heraus sind nun ein Apparat und Verfahren zum Zweck der Verkohlung gewisser Holzabfälle entstanden, auf welche ich jetzt noch zum Schlusse kommen möchte. Der Apparat ist patentirt und seit einiger Zeit in ununterbrochenem, tadellosem Betriebe, und zwar im grossen Maassstabe, nämlich für eine tägliche Verarbeitung von ca. 2000 kg Abfälle. Der Inhalt der Patentschrift ist bereits im Decemberheft 1898 unseres Vereinsorgans nebst einer einfachen schematischen Darstellung des Apparates veröffentlicht worden. Dem sei hier nur hinzugefügt, dass Apparat und Arbeitsweise sehr einfach und billig sind, sich als durchaus zweckentsprechend erwiesen haben und keinerlei technische Schwierigkeiten darbieten. Die Praxis hat sogar eine weitere Vereinfachung und Verbilligung ermöglicht. Deshalb dürften Holzkohle, Holzgeist und Essigsäure u. s. w. schwerlich auf irgend eine andere Verkohlungsweise in grösserer Ausbeute und Reinheit erhalten werden; auch sind die Betriebsunkosten die denkbar niedrigsten, insbesondere hinsichtlich des Verbrauchs an Heizmaterial und Löhnen und in Betreff der

Abnutzung. Es ist besonders auf eine billige und schnelle Vortrocknung der Holzabfälle durch Abwärme Bedacht genommen worden, auf ein directes Verkohlen ohne theure Vorarbeiten, wie Brikkettiren oder Zerkleinern des Holzes, auf einen möglichst mechanischen (automatischen) Betrieb, eine gleichmässige vollkommene Verkohlung bei niedrigster Temperatur (ca. 300°) und grösste Leistungsfähigkeit eines Verkohlungsapparates. Bei einer zweckmässig construirten Feuerungsanlage und geeigneten Rührern, die mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit der äusseren Form der Holzabfälle leicht auswechselbar sind, werden nur wenig Wärme und Dampfkraft erfordert. Die nicht condensirbaren Gase aus dem verkohlenden Holze werden nur zum kleinen Theile für die Trocknung verwendet, grösstentheils zur Verkohlung selbst, und beansprucht ein Apparat von obengenannter Grösse etwa nur 1 H.P. für beide Rührer. Es genügen, besonders im Verkohler, nur einige Touren. Die geringen Temperaturschwankungen der beiden Kessel, sowie ihre niedrige Temperatur schliessen Defecte durch die sonst sehr zu beachtenden Spannungsverhältnisse in den Kesselwänden so gut wie ganz aus. Füllen und Entleeren der Kessel vollziehen sich in wenig Minuten, wobei also weder Zeit- noch Wärmeverlust stattfinden kann. So fusst dieses Patent auf den oben entwickelten wesentlichen Gesichtspunkten für eine rentable, rationelle Holzabfall-Verkohlung und sucht nach Möglichkeit Vortheile und Nachtheile anderer Verkohlungsverfahren zu berücksichtigen.

## Referate.

### Analytische Chemie.

**F. W. Küster und A. Thiel. Ueber die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.** (Z. f. anorgan. Chem. 32, 424.)

Fällt man Eisenchlorid enthaltende Schwefelsäure in der Siedehitze mit tropfenweis zugegebenem Baryumchlorid und wäscht heiss aus, so erhält man einen grobpulverigen, nach dem Glühen ziegelrothen Niederschlag, dessen Menge um 5,8 bis 6,5 Proc. geringer ist als die berechnete Quantität Baryumsulfat. Die Resultate der einzelnen Analysen variiren stark, trotzdem bei den Fällungen gleiche Bedingungen eingehalten wurden. Die Ausfällung des Baryumsulfats beginnt nicht sofort, sondern erst nach Zusatz einer bestimmten Menge Baryumchlorid, die mit der zugesetzten Eisenchloridmenge wächst. Bei den Untersuchungen der Filtrate fand sich, dass die abgegossene Mutterlauge Baryumchlorid, die Waschwasser Schwefel-

säure enthielten. Beim Zusammengiessen der erkalteten Flüssigkeiten entstanden weitere Baryumsulfatniederschläge, welche die oben erwähnten Verluste annähernd ausgleichen. Verf. nehmen zur Erklärung dieser Resultate an, dass in der heissen Lösung das Baryumsalz der complexen Ferri-schwefelsäure  $\text{Ba}(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)_2$  gebildet wird, das mit dem Baryumsulfat ausfällt. Dieses Salz bildet sich in der Kälte nur in sehr geringer Menge, wesshalb man fast eisenfreie und mit der theoretischen Menge nahezu übereinstimmende Fällungen von Baryumsulfat erhält, wenn die Umsetzung sich in der Kälte vollzieht. Mit der Erhöhung der bei der Fällung eingehaltenen Temperatur steigen die Fehler; bei starker Verdünnung sind sie geringer als in concentrirteren Lösungen. Setzt man zu der kochend zu fällenden Flüssigkeit von vornherein Salzsäure so nehmen die Fehler im Verhältniss zur Salzsäuremenge ab. Gute Resultate erhält man auch durch Fällung in