

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 409—420

Aufsatzteil

19. Oktober 1915

Verfahren zur Herstellung von Carbolöl.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 4.10. 1915.)

Der Carbolsäurebedarf Deutschlands wurde vor dem Krieg zum größten Teil dadurch gedeckt, daß rohe Carbolösäure, aus englischen Teerdestillationen stammend, in Deutschland eingeführt und hier auf reine Ware umgearbeitet wurde. Die Erklärung für diesen Zustand, der Deutschland von ausländischem Rohmaterial abhängig machte, lag darin, daß die englischen Teere außerordentlich reich an Carbolösäure sind und seit langen Jahren infolge der hoch entwickelten englischen Leuchtgasindustrie in reichlicher Menge flossen. Wir hatten gegen Ende des verflossenen Jahrhunderts wohl nicht den dritten Teil der englischen Teerproduktion und dazu in carborärner Ware.

Mit der Ausbreitung der Nebenproduktengewinnung in der Kokerei hat sich das geändert. Zwar sind die Koksteere, welche jetzt bei uns in so großen Mengen zur Verfügung stehen, daß die Gesamtjahresausbeute an Steinkohlenteer die englische mindestens erreicht, wenn nicht gar übertrifft, auch ziemlich arm an Carbolösäure. Aber man hat im Laufe der Jahre gelernt, auch aus solchen die Carbolösäure zu gewinnen, und so war man schon vor Ausbruch des Krieges so weit, daß aus etwa dem dritten Teil der deutschen Teere Carbolösäure hergestellt wurde. Die Hauptmenge aber wurde in dieser Richtung nicht bearbeitet; die Carbolösäure blieb in den Teerölen und wurde mit ihnen in Dieselmotoren oder Ölfeuerungen verbrannt, oder sie ging, wie bei der Verwendung der Teeröle zu Lösungszwecken, zum Anstreichen oder zum Holzimprägnieren, ganz verloren.

Der Ausbruch des Krieges hat uns nun den Weiterbezug von englischer Rohcarbolösäure abgeschnitten. Zugleich ist der Verbrauch im Inland gestiegen, da jetzt große Mengen zur Herstellung von Pikrinsäure verwandt werden. Es trat daher zeitweise ein fühlbarer Carbolösäuremangel in Deutschland ein, und auch die Nebenprodukte, die Kresole, welche in großen Mengen zur Desinfektion dienen, sind teurer geworden. Die Knappheit wird empfindlich werden, wenn nach Friedensschluß das Ausland wieder an uns herantritt und die großen Bezüge, die es früher aus Deutschland erhielt, wieder aufnehmen möchte. Denn im neutralen Ausland sind die Phenole noch weit knapper als bei uns, da unser einziger Konkurrent auf dem Weltmarkt, England, die Ausfuhr geradeso wie wir verboten hat, und so kostet heute in den Vereinigten Staaten Carbolösäure 20 mal soviel, als vor dem Krieg, das Kilo 14 M gegen 70 Pf im Anfang 1914.

Unter diesen Umständen ist es eine vaterländische Pflicht, die Gewinnung aller in den deutschen Teeren vorhandenen Carbolösäure zu betreiben. In erster Linie sind Einrichtungen zu schaffen, die eine carbolreiche Teerölfraction liefern: das Carbolöl, welches im wesentlichen zwischen 170 und 200° destilliert und zwischen 25 und 35% alkalilösliche Bestandteile enthält. Die Fabriken zum Auslaugen dieser Phenole aus den Ölen sind vorhanden (oder werden zurzeit errichtet). Dieses Ausziehen mit Natronlauge lohnt sich für kleinere und selbst für mittelgroße Teerdestillationen nicht. Denn wenn es rationell geschehen soll, muß das Natron wieder gewonnen werden in der Weise, daß man die Carbolnatronlauge durch Kohlensäure in kohlensaures Natron und rohe Carbolösäure aufspaltet, und daß man dann mit Hilfe von gebranntem Kalk die Soda lauge wieder kaustisch macht, um sie darauf erneut zur Auslaugung der Carbolöle zu verwenden. Es gehört also zu solcher Laugerei ein vollständiger Kalkofenbetrieb, der Kohlensäure und Kalk zu liefern hat, und eine Fabrik von kaustischer Soda lauge, beides Anlagen, die nur im Dauerbetrieb sich bezahlt machen. Und ein solcher Dauerbetrieb wird im Anschluß an eine mittel-

große Teerdestillation, die täglich vielleicht 200 t Teer durchsetzt und daraus etwa 5%, also 10 t Carbolöl gewinnen würde, nicht möglich sein.

Das Auslaugen der Carbolöle würde man also wie bisher, so auch in Zukunft, am besten Sonderbetrieben überlassen, denen diese Öle von den Teerdestillationen zugeführt werden, wo sie sich also in großen Mengen ansammeln, oder den allergrößten Destillationen mit einem Jahresdurchsatz von mehr als 100 000 t. Die Herstellung solcher Carbolöle müßte aber Gemeingut aller deutschen Teerverarbeiter werden. Sie soll daher im folgenden ausführlich beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial dient das Mittelöl der Teerdestillation, also die von ungefähr 170—250° übergehende Ölfraktion vom spez. Gew. 1—1,02. Das Mittelöl, das warm aus den Kühlern abläuft, wird bisher in der Regel so aufgearbeitet, daß man es einige Zeit in großen Kühlkästen stehen läßt. Es nimmt dann die Temperatur der Umgebung an und scheidet dabei im Winter viel, im Sommer weniger Naphthalin ab. Im Mittel dürfte die Menge des ausfallenden Naphthalins ungefähr 20% vom Öl betragen; etwa die gleiche Menge bleibt aber gelöst. Das vom Naphthalin getrennte Öl wird je nach Bedarf weiter verarbeitet oder gleich als Teeröl, Heizöl, Imprägnieröl, oftmals noch gemischt mit Schweröl, verkauft. Es enthält bereits etwa 25% alkalilösliche Bestandteile, also Phenol und seine Homologen. Aber der durchschnittliche Phenolgehalt ist so klein und die Menge an Homologen, Kresol, Xylenol, Cumenol usw., so groß, daß es sich nicht lohnt, die ganze Mittelölmenge mit Natron auszulaugen. Es kommt dabei auch in Betracht, daß die höheren Homologen, wie Xylenol, Cumenol usw., heutzutage nicht abzusetzen sind. Man muß daher vor dem Auslaugen das Mittelöl nochmals destillieren, um eine Sonderfraktion, das Carbolöl, zu gewinnen, in dem Phenol und Kresole angereichert, Xylenol und Cumenol aber im wesentlichen verschwunden sind.

Diese Destillation liefert aber nur dann hohe Ausbeuten eines hochgradigen Carbolöls, wenn man die Trennung durch eine gut arbeitende Fraktionierkolonne unterstützt. Am besten ist es, wenn man außerdem noch im Vakuum destilliert, einmal, weil hier die Scheidung der verschiedenen Fraktionen besser verläuft, als unter gewöhnlichem Druck, dann aber auch, weil eine Vakuumdestillation von Ölen, die unter Atmosphärendruck bei 170—200° übergehen, schon bei etwa 100—120° verläuft. Man kann daher die Apparate mit indirektem Dampf von der üblichen Spannung von 6—8 Atm. heizen und bekommt dadurch eine vollkommen konstante Wärmequelle und damit einen gleichmäßigen, von persönlicher Leistung eines Heizers unabhängigen Verlauf der Destillation.

Die Destillate von Vakuumapparaten fängt man bisher allgemein in geschlossenen Vorlagen auf, die ebenfalls unter Vakuum stehen. Dies Verfahren hat aber den großen Nachteil, daß man den Gang der Destillation nicht vor Augen hat, und daß man nicht einfach Proben nehmen kann von der Flüssigkeit, wie sie im Augenblick läuft. Man kann aus der Vakuumvorlage immer nur Proben bekommen vom Durchschnitt ihres Inhalts. Ich ziehe es daher auf Grund von fast 30 jähriger Erfahrung vor, Vakuumdestillate frei auslaufen zu lassen, indem ich den Kühler hoch stelle und an ihn ein Abfallrohr anschließe, das so lang ist, wie es das spez. Gewicht des Destillats zur Überwindung des Atmosphärendrucks erfordert. Bei Teerölen, die teilweise leichter sind als Wasser, muß man daher mit einer Länge des Abfallrohres von 12 m rechnen. Der Kühler muß also noch höher als 12 m stehen. Das sieht im ersten Augenblick etwas bedenklich aus; denn nicht jeder hat Gebäude von solcher Höhe zur Verfügung. Aber in diesem Falle kann man sich durch Errichtung eines leichten hölzernen Dachaufsatzes

helfen; zur Not kann der Kühler auch im Freien auf einem Gerüst stehen. Jedenfalls paßt die Hochstellung des Kühlers sehr gut zu einer sehr angenehmen Fraktionierkolonne mit darüber stehendem Dephlegmator; denn man kann dann das aus dem Kühler ablaufende Wasser, das noch nicht sonderlich erwärmt ist, gleich zur Speisung des Dephlegmators benutzen.

Zur Destillation kann man jede beliebige bereits vorhandene Blase benutzen von 5 bis zu 20 und mehr Kubikmetern Inhalt. Sie muß nur Außendruck vertragen können. Ist die Blase, welche man verwenden will, so leicht gebaut, oder steht sie in einem so niedrigen Gebäude, daß man keine Kolonne aufsetzen kann, so stellt man die Kolonne daneben, notfalls 5 und mehr Meter entfernt, wenn es nicht anders geht, auch ins Freie. Man hat dann nur dafür zu sorgen, daß das Verbindungsrohr zwischen Blase und Kolonne recht weit ist, und daß vom tiefsten Punkt der Kolonne ein engeres Rohr die herablaufende Flüssigkeit in die Blase zurückleitet. Damit im Verbindungsrohr abströmender Dampf und etwa rücklaufende Flüssigkeit nicht in Kollision geraten, gibt man ihm ein wenig Gefälle zur Kolonne hin.

Was die Konstruktion der Kolonnen anlangt, so kann man die altbekannten Siebbodenkolonnen oder die neueren Glockenkolonnen verwenden. Man muß jedoch in Betracht ziehen, daß jeder Durchtritt der Dämpfe durch ein Sieb oder eine Glocke einen Druckverlust bedeutet, und daß man daher allzuvielen Siebböden oder Glocken nicht übereinander anbringen kann, wenn man noch gutes Vakuum in der Blase haben will. Hohe Kolonnen alten Systems verbieten sich also für Vakumbetrieb von selbst. Nun ist es aber eine alte Erfahrung, daß gerade die Höhe einer Fraktionierkolonne entscheidend für ihre Wirkung ist, und daß man wohl sagen kann, bei Verdopplung des Inhaltes einer Kolonne durch Vergrößerung des Querschnittes sei auch die Wirkung noch mal so groß, durch Vergrößerung der Länge aber erzielt man die vierfache Leistung. Ich bin daher im Laufe der Jahre mit der Kolonnenhöhe in meinen Betrieben immer mehr hinaufgegangen, so daß ich jetzt bei solchen von 14 m Länge (ohne Dephlegmator) angelangt bin. Selbstverständlich kann man aber Vakumbetrieb mit derart langen Kolonnen nur durchführen, wenn man ihnen eine Füllung gibt, die den Dämpfen wenig Widerstand bietet, so daß man das Vakuum, welches die Pumpe erzeugt, fast ungestört im Apparat wieder findet. Andererseits muß die Füllung aber Gewähr leisten, daß aufsteigender Dampf und herabfließendes Kondensat ausreichend miteinander in Berührung kommen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich schon vor 23 Jahren eine Füllung aus Schwarzblechringen ausgedacht, die sich außerordentlich bewährt hat. Sie werden jetzt unter dem Namen „Raschigs-Ringe“ (D. R. P. 286 122¹) verkauft und haben sich in der kurzen Zeit, die sie allgemein bekannt sind, sehr gut eingeführt. Auch für den vorliegenden Fall der Fraktionierung von Mittelöl im Vakuum kann ich sie nur empfehlen.

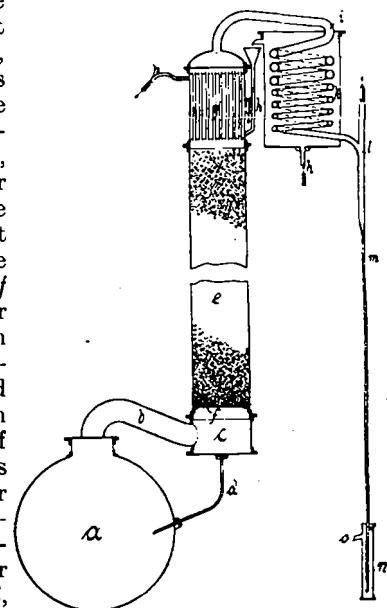
Man hat mir mehrfach die Befürchtung geäußert, die schwachen Blechringe von nur 0,8 mm Stärke würden sich in den unteren Schichten einer Kolonne unter der Last der oberen Schichten zusammendrücken und den Dämpfen dann den Durchgang verwehren. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß bei einer Schichthöhe von 8 m keine Anzeichen solcher Formänderung auftreten. Vielleicht kann man sogar noch erheblich größere Höhen auftürmen; ich habe jedoch Kolonnen von mehr als 8 m Höhe stets aus zwei Stücken zusammengesetzt und jedes am Grunde mit einem Siebboden versehen, der die Last der Ringe aufnimmt.

Hohe Kolonnen müssen stets gegen Wärmeausstrahlung isoliert sein; man bekommt sonst keinen regelmäßigen Destillationsverlauf. Je höher man die Kolonnen baut, desto größer kann das Verhältnis des Destillats zum Rücklauf sein, ohne die Güte der Fraktionierung zu beeinträchtigen. Während man bei den bisher gebrauchten Kolonnen von mäßiger Größe damit rechnet, daß man von 10—20 Teilen entwickelten Dampfes nur einen Teil als Destillat auffangt, den Rest von 9—19 Teilen aber im Dephlegmator niederschlägt und zur Waschung der Dämpfe zurücklaufen läßt, kommt man bei 14 m hohen Kolonnen mit ungefähr der

fünffachen Menge aus und bekommt doch bessere Trennungen. Natürlich ist dieses Verhältnis von großem Einfluß auf den Dampf- und Kühlwasserverbrauch. Während im ersten Falle 10—20 mal soviel Dampf und Kühlwasser zur Fraktionierung aufgewandt werden muß, als eine einfache Destillation erfordert, komme ich jetzt mit dem fünffachen Dampf- und Wasseraufwand gut durch. Aber selbstverständlich werden so kleine Rücklaufmengen leicht beträchtlich erhöht, wenn ein Luftzug eine hohe Kolonne trifft, ihre Wandung kühlt und so Kondensationen im Innern zu Wege bringt, die nicht in Rechnung gezogen sind. Zudem bereiselt alle Flüssigkeit, die sich in der Kolonne unten rechts niederschlägt, nur einen Teil der ganzen Höhe, nützt also nicht die ganze Füllung zur Dampfwaschung aus. Alle solche Unzuträglichkeiten vermeidet man, wenn man die Kolonne gut isoliert und damit die Rücklaufmenge beherrscht; denn sie ist dann nur noch von der Kühlfläche des Dephlegmators und der Menge des durchgeleiteten Kühlwassers abhängig.

Um während des ganzen Verlaufes einer Destillation stets eine Kontrolle darüber zu haben, wie groß die Menge des Rücklaufs im Verhältnis zum Destillat ist, läßt man dieselbe Wassermenge erst durch den Kühler und dann durch den Dephlegmator laufen. Die Zunahme der Temperatur gibt dann sofort die gewünschte Zahl. Steigt z. B. die Kühlwassertemperatur im Kühler von 15 auf 23° und im Dephlegmator dann von 23 auf 55°, so ist damit sichergestellt, daß von 5 Teilen entwickelten Dampfes 4 im Dephlegmator niedergeschlagen werden und einer im Kühler.

Die Gesamtanordnung einer Anlage zum Fraktionieren von Mittelöl geht aus nebenstehendem Schema hervor für den Fall, daß die Kolonne neben die Blase gestellt werden muß. *a* ist die Blase, *b* das weite Rohr, welches die Dämpfe zur Kolonne führt, *c* ein Kolonnenuntersatz mit dem Ablaufrührer *d*, das den Rücklauf wieder in die Blase leitet. *e* ist die Kolonne, bis oben hin mit Raschigs-Ringen gefüllt, die am Grunde von einem Sieb *f* getragen werden. *g* ist der Dephlegmator, den man natürlich auch als Schlangenkühler ausbilden und neben die Kolonne stellen kann; nur muß sein Ablauf dann durch ein besonderes Rohr auf die Oberfläche der Ringfüllung gebracht werden. *h* zeigt den Kühlwasserstrom an; *k* ist der Kühler mit der Schlaufe *i*, *l* die Leitung zur Vakuumpumpe und *m* die Abfalleitung für das Destillat, die von *l* bis zum Punkt *o*, wo das Destillat aus dem Tauchtopf *n* in das Freie tritt, 12 m lang sein muß.



Der Gang einer Destillation vollzieht sich folgendermaßen: Man füllt die Blase *a* zu $\frac{3}{4}$ mit Mittelöl, das nicht von Naphthalin befreit zu sein braucht, und setzt ihre Dampfheizung in Gang. Nach etwa einer halben Stunde wird der Inhalt genügend warm geworden sein; man stellt dann Kühlwasser und die Vakuumpumpe an, wobei man dafür sorgt, daß *n* mit Teeröl oder Wasser gefüllt ist. Das Vakuum steigt allmählich an, die Flüssigkeit in *n* steigt in Rohr *m* auf, und der Beginn der Destillation zeigt sich dadurch an, daß Kolonne *e* allmählich von unten nach oben warm wird. Ist sie bis oben durchwärmt, wofür je nach ihrer Länge $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden Zeit gebraucht wird, so tritt Destillat in vollkommen gleichmäßigem Strom, genau so, als ob man ohne Vakuum destillierte, bei *o* aus, und man hat nun in der Hand, durch Änderung der Dampfzufuhr oder des Kühlwassers seine Menge einzustellen. Beim Abfangen der einzelnen Fraktionen kann man sich natürlich nicht nach dem Thermometer richten; denn der Siedepunkt ist infolge

¹⁾ Angew. Chem. 28, II, 444 [1915].

des Vakuums stark herabgedrückt — auf etwa 120° —, und er schwankt mit Druckschwankungen in der Blase a ziemlich stark. Solche Druckschwankungen kommen aber leicht vor, da der Druck in Blase a nicht nur von dem an der Pumpe erzeugten Vakuum und der Menge des Rücklaufs, sondern auch noch von der Geschwindigkeit Tempo der Destillation abhängt. Man kann aber auch im vorliegenden Falle auf Temperaturangaben ganz verzichten; denn man hat durch ständige Untersuchung des Auslaufes bei o ein Mittel in der Hand, jeden Augenblick sich über die Natur des Destillates zu vergewissern. Zu Anfang läuft ein vollkommen phenolfreies Öl, von dem eine Probe beim Schütteln mit dem doppelten Volumen 10%iger Natronlauge keinerlei Abnahme zeigt. Dieses Öl ist, nachdem man es mit wenig konzentrierter Schwefelsäure etwas gereinigt und von übel riechenden Beimengungen befreit hat, identisch mit der Solventnaphtha II des Handels und kann direkt als solche verkauft werden. Nachdem eine Zeitlang phenolfreies Öl gelaufen ist, ändert sich das Bild ziemlich plötzlich; man findet, daß das Öl beim Schütteln mit Natronlauge um einige Prozent abnimmt, stellt in diesem Augenblick um und fängt das Destillat als Carbolöl auf. Ganz schnell steigt dann der Phenolgehalt des Öls auf 30—40% an und bleibt sehr lange Zeit auf dieser Höhe. Schließlich sinkt er wieder ab auf 20—25%, und zugleich bekommt das Destillat die Eigenschaft, beim Abkühlen auf etwa 15° Naphthalin abzuscheiden. Zu diesem Zeitpunkt hört man mit der Destillation auf, indem man die Vakuumpumpe abstellt und Luft in den Apparat treten läßt. Alsdann läßt man den Rückstand, der nun sehr reich an Naphthalin ist, in ein Kühlenschiff laufen und dort krystallisieren. Die weitere Verarbeitung unterscheidet sich in nichts von dem bisher üblichen Gange.

Was die Einzelabmessungen der Einrichtung anlangt, so genügt bei der Blasengröße von 5—8 cbm eine Kolonne von 60 cm lichter Weite. Der Dampfheizkörper der Blase soll, einer Dampfdruck von 6—8 Atm. vorausgesetzt, 8—10 qm Heizfläche haben. Ist der Dampfdruck höher, so kommt man mit weniger aus. Die Kühlslange i sei beim Eintritt in den Kühler 100 mm weit und kann sich in halber Höhe auf 50 mm verengern. Sie soll, wenn sie aus Schmiedeeisen gefertigt ist, 4—5 qm Kühlfläche besitzen; ist sie aus Kupfer, so reicht die halbe Fläche. Die benötigte Kühlwassermenge ist für eine ganze Destillation ungefähr 20 cbm. Die Kühlfläche des Dephlegmators g muß entsprechend der Höhe der Kolonne beinhalten werden. Bei Kolonnen von 12 m Höhe sind 4 qm vollkommen ausreichend; hat man Kolonnen von nur 6 m Länge, so muß man mit 8 qm rechnen und bekommt doch nicht so gute Trennung.

Nur an eines muß man, im Gegensatz zu einer Destillation alten Stils, bei einer Vakuumdestillation mit freiem Auslauf stets denken: Man muß sich vergewissern, daß die beiden unter Luftleere stehenden Ablaufröhre m und d vollkommen dicht sind. Denn auch die allerkleinsten Undichtigkeit bewirkt, daß Luftbläschen in das Rohr treten, die sich im Innern unter dem Einfluß des Vakuums so vergrößern, daß der freie Flüssigkeitsabfluß gestört wird, und der Ablauf unregelmäßig wird oder ganz aufhört. Ist das bei Rohr d der Fall, so wird dies allmählich kalt, der Rücklauf staut sich in c an, steigt schließlich, da er durch b nicht zurück kann, in der Kolonne an, und die Destillation hört auf. Ist m un-dicht, so geht die Destillation weiter, aber bei o fließt nichts aus; das Destillat steigt vielmehr in l an, kommt schließlich zur Vakuumpumpe und wird dort ausgestoßen.

Das ist aber auch das einzige, worauf man, im Vergleich zu einer anderen Destillation, sein Augenmerk zu richten hat. Im übrigen verläuft der Betrieb genau wie sonst glatt und regelmäßig, aber bei $80—100^{\circ}$ tieferer Temperatur, daher mit kleinerem Verbrauch an Dampf und Wasser und frei von störenden Zersetzung, die bei 200° schon eine Rolle spielen. Wer sich einmal auf das neuartige Verfahren eingekriegt und damit vertraut gemacht hat, wird nie wieder zum alten zurückkehren wollen.

Dann aber bietet ihm der Apparat auch erwünschte Gelegenheit, das Leichtöl der Teerdestillation, also den von $70—160^{\circ}$ übergehenden Teil der Teeröle in neuer vorteilhaften Weise aufzuarbeiten. Bisher verfährt man hier in der Regel so, daß man dieses Öl, das stets etwa 10% Phe-

nole enthält, davon durch Natronlauge befreit. Das gewonnene Phenolnatron muß dann an Carbolfabriken versandt werden, oder man muß es mit Hilfe von Schwefelsäure zersetzen und rohe Carbolsäure daraus gewinnen. In beiden Fällen ist das aufgewandte Natron verloren, und nicht selten läßt man auch das Carbolnatron fortlaufen, weil sich der Versand auf große Entfernung oder seine Zersetzung in Anbetracht der geringen Mengen, die in Frage kommen, nicht lohnt. Im Leichtöl lassen kann man aber die Carbolsäure in der Regel nicht, weil sie, wenn man nicht vorzügliche Fraktionierkolonnen hat, bei der Weiterverarbeitung in die Einzeldestillate Benzol, Toluol usw. gelangt und hier später erhebliche Mengen von Waschschwefelsäure frisht.

Hat man sich aber für Mittelöl so eingerichtet, wie oben beschrieben, so kann man denselben Apparat auch für Leichtöl gebrauchen, das man dann nicht nötig hat, vorher von Phenolen zu befreien. Man füllt es vielmehr genau in dem Zustande, wie es bei der ersten Destillation des Teers erhalten wird, in die Blase ein und destilliert zunächst o h n e Vakuum, solange noch etwas aus o abläuft. Es kommt zu Anfang ein Rohbenzol, das erheblich besser ist als die handelsübliche 90 er Ware, indem 90% davon schon bis 90° übergehen. Alsdann kommt ein Rohtoluol, das ebenfalls innerhalb sehr enger Grenzen siedet. Beide sind vollkommen phenolfrei; man kommt daher beim Waschen mit sehr wenig Schwefelsäure aus. In der Regel — nämlich wenn man mit Dampf von 6—8 Atm. heizt — wird nach dem Toluol nichts mehr übergehen. Man hängt dann die Vakuumpumpe an, läßt aber durch ein kleines Regulierventil so viel Luft in die Vakuumleitung eintreten, daß man zunächst nur mit einer Luftverdünnung von 5—10 ccm Quecksilber arbeitet. Die Destillation kommt dann wieder in Gang, zunächst fließt noch Toluol, allmählich höher Siedendes, Xylol und Solventnaphtha I, und in dem Maß, wie der Strom des Destillates sich verlangsamt, rückt man allmählich mit dem Vakuum höher, bis man schließlich mit der vollen Pumpenleistung arbeitet. Es kommt gegen Ende, genau wie bei der Mittelöldestillation, Solventnaphtha II, zunächst noch phenolfrei; dann erscheint eine phenolhaltige Fraktion, das Carbolöl, und zum Schluß wird sie naphthalinhaltig, und man hört mit dem Destillieren auf. Der Rückstand im Apparat, der natürlich in diesem Falle nicht sehr groß ist, wird genau so weiter verarbeitet wie der vom Mittelöl.

Auf diese Weise kann also auch der Phenolgehalt der Leichtöle, der heute größtenteils verloren geht, in Gestalt von Carbolöl nutzbar gemacht werden. Und ebenso kann man aus den Rohbenzolen der Kokereien den ziemlich beträchtlichen Phenolgehalt gewinnen.

Alles in allem läßt sich annehmen, daß aus den deutschen Gastceren, Kokereitceren und Kokereigasen jährlich etwa 6000 t krystallisierte Carbolsäure gewonnen werden können, während zurzeit wohl kaum 2000 t hergestellt werden. Freilich steht uns immer noch eine Phenolquelle offen, wir können in Deutschland jederzeit und in jeder Menge synthetische Carbolsäure aus Benzolsulfosäure durch Verschmelzen mit Natron erzeugen. Aber dieser Vorgang verbraucht große Mengen von Benzol und Schwefelsäure; beides können wir aber jetzt auch für andere Zwecke gut gebrauchen.

Im vorstehenden habe ich etwas sehr freimütig aus der Schule geplaudert und offen Verfahren kund gegeben, die ich bisher als Fabrikationsgeheimnis ängstlich gehütet habe. In normalen Zeiten würde ich sie auch weiterhin für mich behalten haben. Aber wir leben im Krieg, und da gehen andere Rücksichten vor. Jetzt handelt es sich darum, allgemein bekannt zu geben, wie man es anzustellen habe, um aus dem Teer, der schon so viele für die Kriegsführung nützliche Körper liefert hat, restlos und ohne die Teerverwertung für andere Zwecke zu schädigen, auch noch die Carbolsäure zu gewinnen. Dem feindlichen Ausland können diese Mitteilungen nichts nützen; denn die einzigen Länder außer Deutschland, in denen die Teerdestillation bis jetzt entwickelt ist, sind Belgien und England. Die belgischen Teerdestillationen sind aber in unserer Hand; und die englischen

mit ihren carbolreichen Teeren gewinnen schon seit vielen Jahren alles, was sich an Carbolsäure überhaupt nur aus dem Teer herausziehen läßt. An uns ist es jetzt, zu zeigen, daß wir mit unseren carbolärmeren Teeren ebensoweiit kommen können.

Über die Haltbarkeit feldgrauer Tuche.

Von Dr. EUGEN SEEL, Stuttgart.

(Eingeg. 15.9. 1915.)

Feldgraue Tuche sind im Laufe des letzten Jahrzehnts in fast allen Staaten Europas eingeführt worden. Bei den großen Kosten, welche die einzelnen Armeeverwaltungen für diese Bekleidung der Truppen aufzuwenden haben, ist es selbstverständlich, daß die Frage der Haltbarkeit, d. h. der Tragechtheit der feldgrauen Bekleidung, vielfach geprüft und erörtert wurde. In Deutschland ist darüber nach Mitteilungen großer Tageszeitungen schon lange vor dem Kriege nicht nur im Reichstage, sondern auch in den einzelnen Landtagen, z. B. in Bayern und Sachsen, verhandelt worden, sodaß fast alle deutschen Kriegsminister, ja sogar der Kronprinz des Deutschen Reiches sich zu dieser Frage äußerten.

Vor allem aber haben Chemiker, und zwar sowohl diejenigen, welche mit der Herstellung der für Feldgrau in Betracht kommenden Farben oder mit der Färbung der Wolle und Fabrikation der feldgrauen Tuche beschäftigt, als auch diejenigen, welche mit der Untersuchung und Beurteilung der fertigen Tuche betraut sind, sich mit der Frage, wie die notwendige Haltbarkeit des Feldgraus zu erzielen ist, eingehend beschäftigt und teilweise auch öffentlich dazu Stellung genommen. Vgl. C. Schmidt, *Feldgrau*¹⁾, A. Kertess, *Feldgräue Militärtuche*²⁾, C. Gavard, *Feldgrau und Küpenfarbstoffe*³⁾, R. Reichenberger, *Der gegenwärtige Stand der Feldgraufrage in Deutschland*⁴⁾, A. Beil, *Zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen*⁵⁾, R. Gerhard, *Militärtuchfarben*⁶⁾, R. Werner, *Militärstoffe*⁷⁾, A. Axmacher, *Die neuen Uniformstoffe für die Sommermonturen*⁸⁾, A. Werner, *Betrachtungen über Feldgrau*⁹⁾, Rechberg, *Verfahren zur Verbesserung der Tragechtheit der mit Küpenfarbstoffen gefärbten Wollwaren*¹⁰⁾. Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn im Juni 1914 hat A. Kertess, Leiter der Versuchsfärberei von L. Cassella, Frankfurt a. M., in seinem Vortrage über „Ein neues Verfahren zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen“¹¹⁾, die Ergebnisse seiner Versuche, die er mit einer Anzahl von der Militärverwaltung zur Verfügung gestellter, hauptsächlich feldgrauer Tuchproben angestellt hat, berichtet. Er hat mit seinem Verfahren u. a. festgestellt, daß die alten dunkelblau melierten Hosentuche eine höhere Festigkeit besitzen als die neuen feldgrauen Tuche. Den Grund der geringen Haltbarkeit der feldgrauen Tuche führt Kertess darauf zurück, daß zur Herstellung der feinen feldgrauen Melangen ein viel zu starkes Karden der Wolle erforderlich ist.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß für die feldgrauen Tuche eine dichtere Fadeneinstellung bei feineren Fäden verlangt wird. So ist jetzt für die Kette eine Fadenzahl von 2600 gegenüber von 2480 beim alten dunkelblauen Armeetuch vorgeschrieben. Die Zugfestigkeit ist von 56 kg beim blauen Tuch auf 60 kg für das graue heraufgesetzt

worden. Zugleich ist das Gewicht des laufenden Meters von 760 g auf 720 g für das feldgräue Tuch erniedrigt. Um diese Eigenschaften zu erreichen, muß das neue feldgräue Tuch erheblich stärker gewalkt werden als das frühere blaue. Es ist klar, daß hierbei die Wolle etwas angegriffen wird.

Die feldgrauen Melangen bestehen in der Regel aus einem Gemisch dunkel gefärbter und weißer Melierwolle. Die ungefärbte weiße Melierwolle wird auch nach mehreren Verfahren z. B. mit Indanthrenblau oder mit Metallsalzen grünlich geperlzt, d. h. in hellem Ton angefärbt. Doch scheinen diese Feldgrau wegen der höheren Färbekosten neuerdings in der Praxis nicht immer Verwendung zu finden, werden aber von erfahrenen Abnehmern wegen der besseren Lichtechtheit vorgezogen, zumal bekanntlich weiße Wolle nachgibt. Die dunkle Melierwolle ist meistens mit Indigo vorgeblaut und mit Chromierfarben ausgefärbt.

Die Vorschrift eines Indigogrundes dürfte wohl ihre Ursache darin haben, daß es zurzeit der Einführung des Feldgrau außer Indigo noch keine anderen Küpenfarbstoffe gab. Indigo sollte deshalb als guter Grundfarbstoff beibehalten werden. Heute ist dagegen das Gebiet der echten Küpen- und Beizonfarbstoffe erheblich erweitert, so daß die Militärverwaltung auch andere Färbeweisen zulassen konnte und für die Militärsatzstoffe auch zuläßt, sodaß gegenwärtig alle Tuchlieferanten und Färber Gelegenheit geboten ist, an den Kriegslieferungen für unser Feldgrau, „Deutschlands Ehrenfarbe“, teilzunehmen. Die Militärverwaltung kann dadurch schon während der Kriegszeit die verschiedenen hergestellten Lieferungen erproben.

In einem kleinen Kreise von Militärchemikern, welche die Offiziere und Beamten der Bekleidungsämter in den einfachen Prüfungsverfahren der militärischen Bekleidungs- und Ausrüstungsgegenstände zu unterrichten und die schwierigeren Untersuchungen in den von ihnen geleiteten Laboratorien selbst auszuführen haben, wurde im März v. J. die Frage der geringen Haltbarkeit der feldgrauen Uniformen gelegentlich der Diskussion über das Referat meiner schon im Winter 1912/13 gefertigten Arbeit¹²⁾: „Über die Bekleidungsstoffe und Ausrüstungsstücke der Truppen unter besonderer Berücksichtigung der feldgrauen Färbungen“ eingehend besprochen. Ich hatte u. a. folgendes ausgeführt:

„Abgesehen von der Tatsache, daß die vorwiegend in beträchtlichen Höhenlagen weidenden Schafe, wie zum Beispiel die würtenbergischen Schafe eine festere und daher bessere Wolle für die Tuchfabriken liefern, als die in der Tiefebene mit zartem Futter gefütterten Schafe, und daß die Güte der Wolle je nach Rasse usw. des Schafes auch früher schon verschieden war, ist die Beantwortung obiger Frage eine schwierige und kann vielleicht erst durch langwierige und peinliche Untersuchungen gelöst werden. Jedes Urteil hierin wäre nach den erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit gesammelten Erfahrungen vorfrüh und könnte zu Mißgriffen führen, zumal das an und für sich schon graue feldgräue Tuch zweifellos schäbiger erscheint als das einfacheblaue Indigotuch. Immerhin ist die für den Chemiker naheliegende, von dem Praktiker mehrfach vermutete Annahme nicht ganz von der Hand zu weisen, daß die ungünstigen Erfahrungen hinsichtlich der geringen Haltbarkeit und Dauerhaftigkeit des feldgrauen Tuches auf die zweifache Art der Färbung zurückzuführen ist; denn es leuchtet ein, daß eine in alkalischer Lösung, wenn auch nur unter schwacher Erwärmung geköppte (= gefärbte) Wolle beim Ausfärbeln mit Alizarinfarben unter Mithilfe von Beizen durch Kochen in saurer Lösung eher etwas angegriffen wird und so durch die entgegengesetzte Wirkung der Färbebäder mehr in ihrer Festigkeit verliert, als gewöhnliche Wolle, die ja saure Farbstoffe sonst sehr gut verträgt. Nach dem heutigen Stande der allerdings auch noch nicht ganz geklärten und daher an dieser Stelle nicht näher behandelten Chemie der Wolle findet obige Annahme manche Stütze in den Ergebnissen der neuen Eiweißforschung. Sobald diese, wie nach den Veröffentlichungen der letzten Jahre zu erwarten ist, weiter ausgebaut ist, wird man auch mehr Klarheit über die chemische Natur und den Bau der Substanz der Wolle erhalten und dann auf dieser Grundlage die richtige Erklärung für obige Frage finden.“

Eine weitere oft gehörte Annahme, daß in den Eigenschaften der für Feldgrau verwendeten Farben der Grund der geringen Haltbarkeit unserer feldgrauen Tuche zu suchen ist, kann nicht zutreffend sein, da diese Farben auf die gewöhnliche, d. h. nicht alkalisch vorbehandelte Schafwolle keinen nachteiligen Einfluß haben.

Es ist, abgesehen von der nicht zu leugnenden leichteren Brüchigkeit des Stoffes vielleicht auch nicht unmöglich, daß sich ein Ab-

(Fortsetzung des Textes auf Seite 415.)

¹⁾ Z. f. Farb. Ind. **9**, 345—346 [1910].
²⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 117 [1911].
³⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 207 [1911].
⁴⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 457—458 [1911]; Angew. Chem. **27**, II, 666 [1914].
⁵⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **25**, 329 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 666 [1914].
⁶⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **25**, 381 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 138 [1915].
⁷⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **26**, 74 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 344 [1915].
⁸⁾ Färber-Ztg. (Lehne) **26**, 126 [1915].
⁹⁾ Z. f. Text. Ind. **18**, 55—56 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 328 [1915].
¹⁰⁾ Angew. Chem. **28**, II, 468 [1915].
¹¹⁾ Angew. Chem. **27**, I, 360 [1914]; Chem.-Ztg. **38**, 70, 752 [1914] (Eigenbericht des Vortr.).