

im Ring haben, viel eher möglich als früher. Bei einer offenen Kette von einer relativ niederen Isoprenzahl muß auch die Titration der Doppelbindungen mit Halogen eine vorhandene Überschüßdoppelbindung leicht erkennen lassen, auch die Titration müßte den Charakter einer Molekulargewichtsbestimmung annehmen. Wenn wir die Jodzahl von 1 Molekül Jod pro Isoprengruppe als die Theorie (= 100) nehmen, so müßte z. B. bei offener Kette von 10 Isoprenen 110% dieser Theorie an Jod verbraucht werden usw., was aber noch nie beobachtet worden ist. Die Titrationsmethode muß aber noch verfeinert werden, ebenso wie der Ozonabbau neuerdings mit möglichst einheitlichen Fraktionen aufgenommen werden muß. Bekanntlich fehlen nach H a r r i e s auch beim Ozonabbau jene Spaltstücke, die aus den Endgliedern einer offenen Kette zu erwarten wären — Aceton und Methylglyoxal —, was ihn eben zur Aufstellung der Ringformel führte. Von der konzentrischen Anwendung der kryoskopischen, optischen, titrimetrischen und Ozonmethode auf möglichst einheitliche Fraktionen ist in nicht zu ferner Zeit die Aufklärung der feineren Konstitution des Kautschuks zu erhoffen.

Von allgemeinerem Interesse ist es, daß unsere Molekulargewichtsbestimmungen gerade mit sauerstoff-

haltigen Körpern glücken. Man ist versucht, den Erfolg dem Dipolcharakter dieser Lösungsmittel zuzuschreiben. Während Äthylalkohol das typische Fällungsmittel für Kautschuk aus seinen kolloiden Lösungen in Kohlenwasserstoffen ist, sehen wir im höhernmolekularen Alkohol Menthol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, in dem vor der Lösung keinerlei Quellung eintritt. Die Kautschukstückchen lösen sich darin auf wie Zucker in einer fast konzentrierten Zuckerlösung. Aus Oktylalkohol läßt sich Kautschuk sogar umlösen und fällt aus der warm bereiteten Lösung beim Erkalten aus, wie irgendeine — sit venia verbo — anständige organische Substanz. Man wird auch bei anderen Kolloiden die Lösungsmittel noch viel breiter variieren und ihren Kreis vielleicht noch synthetisch erweitern müssen. Es kommt eben darauf an, als Lösungsmittel solche Stoffe zu finden, die zu dem Stammolekül der Kolloide größere Verwandtschaft zeigen als die Stammoleküle untereinander. Dann kann man hoffen, die Micellen zu sprengen. Durch diese Ausführungen will ich keineswegs zum Ausdruck bringen, daß bei allen Kolloiden relativ kleine Stammoleküle vorhanden sein müssen. Bei vielen Eiweißkörpern z. B. halte auch ich sehr große Moleküle für wahrscheinlich. [A. 105.]

## Die Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege: Holzabfall-Verwertung und Holzkonservierung.

Von Prof. Dr. C A R L S C H W A L B E, Eberswalde.

Nach einem Vortrag in der Forstl. Hochschule zu Eberswalde am 21. Mai vor dem Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker.

(Eingeg. am 1. Juni 1927.)

### Einleitung:

Die Beziehungen der Forstwirtschaft zur Chemie bestehen insofern sehr lange, als es ein ganz altes Gewerbe, die Meilerverkohlung, gibt, welches Holz auf chemischem Wege ausnutzt. Die Erfindung der chemischen Zerfaserung des Holzes durch T i l g h m a n , E k m a n und M i t s c h e r l i c h hat dazu geführt, daß sehr erhebliche Mengen von Holz auf chemischem Wege verarbeitet werden. Deutschland erzeugt gegenwärtig etwa 850 000 t Holzzellstoff, für welche 2 Millionen Tonnen Holz, entsprechend 4 Millionen Festmetern, verbraucht werden. Da auf der Welt jährlich ungefähr 5 Millionen Tonnen Zellstoff erzeugt werden, sieht man, von welcher Bedeutung für die Forstwirtschaft die chemische Verarbeitung der Holzsubstanz ist. Der starke Absatz an Holz für diese Zwecke und für eine verwandte Fabrikation, nämlich für die Gewinnung von Holzstoff oder Holzschliff, hat es dem Waldbau erlaubt, wertvollere Hölzer zu erzielen, als es früher möglich war. Die sogenannten Durchforstungshölzer, welche man aus dem Stangenholz herausschlägt, um den gut gewachsenen Stämmen Luft und Licht zu geben, sind hauptsächlich das Rohmaterial für die erwähnten Industrien. Innerhin handelt es sich auch bei den sogenannten schwächeren Sortimenten, welche für Zellstoff und Holzerzeugung dienen, noch um verhältnismäßig gerade gewachsenes Holz. Krummwüchsiges Holz ist eigentlich nur als Brennmaterial und als Rohmaterial für die eingangs erwähnte Verkohlung zu gebrauchen. Freilich wird jetzt nicht mehr vorzugsweise in Meilern, sondern in Retorten gearbeitet. Die Verwertung des krummwüchsigen Holzes, das man als den eigentlichen Holzabfall bezeichnen kann, samt den bei der Zurichtung des Bauholzes entfallenden Schwar-

tenbrettern, Sägewerksabfällen aller Art oder gar des Sägemehls ist ein noch immer ungelöstes Problem der Forstbenutzung. Dabei handelt es sich um außerordentlich große Mengen, denn man hat berechnet, daß an Bauholz aus einem Baum höchstens 50—60%, häufig, wenn er nicht geradwüchsig ist, noch viel weniger Nutzholz gewonnen werden können, so daß also sehr erhebliche Teile der Holzsubstanz in den Abfall gehen, für den bisher nur eine geringwertige Ausnutzung möglich war. Das Ziel der Forstbenutzung ist natürlich möglichst vollkommene Ausnutzung aller Bestandteile des gefällten Baumes. Es kämen also in Frage: Laub bzw. Nadeln, Rinde, Harz und Holz. Nachstehend soll versucht werden, in kurzen Umrissen den gegenwärtigen Stand der verschiedenen Nutzungen zu kennzeichnen und die wichtigsten Probleme, welche die forstchemische Technologie zu bearbeiten hat, darzulegen. Die Möglichkeiten der Nutzung ergeben sich aus nachstehender Übersichtstabelle:

Nutzung deutscher Holzarten: Kiefer, Fichte, Tanne, Buche, Eiche.

1. Laub bzw. Nadeln (Futter im Krieg; Streu).
2. Rinde: Buche und Kiefer völlig wertlos; Fichten- und Tannenrinde sowie junge Eichenrinde für die Gerbstofferzeugung nutzbar.
3. Harz: Harzbalsam, d. h. Harz- und Terpentin-gewinnung durch Verwundung des lebenden Baumes bzw. durch Extraktion des Stockholzes.
4. Holz:
  - a) Brennmaterial,
  - b) Kohle, Holzgeist, Essigsäure, Aceton, durch Trockendestillation bzw. nasse Verkohlung,
  - c) Zucker und Alkohol durch Salzsäure-Hydrolyse,
  - d) Holzzellstoff durch sauren oder alkalischen Aufschluß mit Hilfe von Ätznatron, schwefliger

- Säure und Kalk; Nebenbenutzung der Abfalllauge: Sulfitlaugenkohle,  
e) Halbzellstoff: Zerfaserung durch chemische und mechanische Mittel,  
f) Holzstoff oder Holzschliff durch mechanische Zerfaserung,  
g) Werkstoff: Verarbeitung lufttrocken oder konserviert durch Imprägnierung mit Teer, Fluor-natrium usw.

#### Nebennutzungen: Laub, Rinde, Harz.

Die Verwertung des Laubes der Harthölzer und der Nadeln der Weichhölzer spielt wirtschaftlich keine Rolle und muß aus forstlichen Rücksichten unterbleiben. Laub und Nadeln sind ein wertvoller Dünger für den Waldboden. — Von den Rinden sind, wie die Tabelle ausweist, nur die der jungen Eichen und die der Fichten nutzbar, indem sie Gerbstoff ergeben können. Der Wettbewerb der ausländischen Gerbstoffextrakte ist jedoch so stark, daß diese Nutzung keine besondere Rolle spielt.

Das Harz ist während des Weltkrieges und nachher durch Verwundung der lebenden Kiefern als Harzbalsam gewonnen worden. Es wäre zu wünschen, daß diese junge Industrie nicht ganz untergeht, damit die Weltmarktpreise für Harz und Terpentin gegebenenfalls durch Selbsterzeugung in Deutschland gesenkt werden können. Die Extraktion des Harzes aus dem Stubben- oder Stockholz, den Wurzelstöcken der Kiefern, mit organischen Lösungsmitteln ist zu kostspielig, als daß man sie gegenwärtig durchführen könnte. Die einfachere Nutzung durch Verkohlung liefert nur Kienöl, also kein reines Terpentinöl. Bei der Beurteilung dieser Frage spielen die Transportkosten für das Rohmaterial eine außerordentlich große, ja ausschlaggebende Rolle. Wirtschaftliche Erfolge sind nur bei besonders günstigen örtlichen Verhältnissen denkbar. Gegenwärtig dürfte die Verarbeitung des Stubbenholzes in Deutschland so ziemlich aufgegeben sein.

#### Holznutzung auf thermischem Wege:

Das Holz als Brennmaterial kann mit Rücksicht auf die Transportschwierigkeiten nur in einem begrenzten Gebiet mit Vorteil genutzt werden, wobei noch zu berücksichtigen ist, ob nicht Stein- oder Braunkohle im Wettbewerb stehen. Wenn durch den Forleulen- oder Nonnenfraß große Waldgebiete abgetrieben werden müssen, ist das Brennholz kaum noch verkäuflich.

#### Holzverkohlung:

Wird die Erhitzung des Holzes in Meilern oder Retorten vorgenommen, so entstehen durch chemische Zersetzungssprozesse, wie bekannt, Kohle, Holzgeist, Holzessig, Aceton. Die Verkohlungsindustrie, welche diese Produkte erzeugt, befindet sich gegenwärtig in einer schweren Krise durch den Wettbewerb des synthetischen Methanols aus Wassergas. Das Methanol oder der Holzgeist war und ist ein wesentlicher Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Holzverkohlungsindustrie. Die Unmöglichkeit des Wettbewerbes hat schon vielfach zur Schließung von Holzverkohlungsanlagen geführt, was wiederum auf die Forstwirtschaft rückwirkte, insofern, als große Mengen von Buchenholz, die früher in die Trockendestillationsanlagen wanderten, unverkäuflich geworden sind. Man könnte diese Industrie länger lebensfähig erhalten durch eine Verbesserung ihrer Fabrikationsmethoden. Bei der Trockendestillation wird die Wärme von der Retortenwand durch eine Lufthülle dem Holzteilchen zugeführt. Das Holzstück als schlechter Wärmeleiter läßt die Wärme nur langsam in das Innere der Retorte eindringen, so daß, wenn außen

Temperaturen von 500° herrschen, inmitten der Retorte vielleicht Temperaturen von 60° beobachtet werden können. Diese ungünstigen Erhitzungsverhältnisse bedingen nicht nur eine sehr lange Dauer des Verkohlungsprozesses (2–3 Tage), sondern auch eine Zersetzung der Destillationsprodukte an den heißen Retortenwänden. So wird z. B. aus der Essigsäure Aceton. Man kann die Wärmeübertragung verbessern und die Zersetzung der Destillationsprodukte verhüten, wenn man für bessere Wärmeübertragung und niedrigere Reaktionstemperaturen besorgt ist. Bergius hat vor langen Jahren gezeigt, daß man bei 300–350° und einem Druck von 100–150 Atm. Holz verkohlen kann. Billwiller hat sich bemüht, den hohen Druck durch Anwendung einer Salzlösung an Stelle des wäßrigen Mediums von Bergius abzusenken. Die Herabsetzung auch der hohen Reaktionstemperatur läßt sich erreichen, wenn man neben der thermischen Zersetzung eine chemische Zersetzung hervorruft und das Holz in Salzlösungen erhitzt, welche Cellulose hydrolysierende Bestandteile enthalten. Wendet man z. B. Chlorcalciumlösung mit etwas Schwefelsäure an oder besser Chlormagnesiumlauge, die Kaliendlauge der Kalifabrikation, so kann man bei 180° und dem geringen Druck von 5 bis 6 Atm. das Holz zersetzen<sup>1)</sup>. Die bei dieser Temperatur sich abspaltende Salzsäure hydrolysiert die Cellulose zu Zucker. Der Zucker wird bei der hohen Temperatur unter der Wirkung der konzentrierten Salzsäure verkohlt. Die entstehende Essigsäure und Holzgeist kommen nicht mit heißen Retortenwänden in Berührung. Sie werden nur auf 180° erhitzt, wodurch es sich erklärt, daß die Ausbeuten wesentlich höher sind, als man sie bei der bisherigen Trockendestillation beobachtet hat. Ergeben z. B. 100 kg Fichtenholzabfälle bei der Trockendestillation 3,3 kg sogenannten Graukalk, essigsauren Kalk und 0,73 kg Holzgeist, so kann man bei der „Naßverkohlung“ erhalten 10,7 kg Graukalk und 1,2 kg Holzgeist. Es übersteigen die Ausbeuten an Graukalk selbst diejenigen, die man aus Laubhölzern (z. B. Buche) erhält, nämlich 7 kg, und die Ausbeute an Holzgeist steht derjenigen aus Laubholz (1,5 kg) ziemlich nahe, wie nachstehende kleine Zahlentafel zeigt.

	Graukalk	Holzgeist
	kg	kg
100 kg Fichtenholzabfall ergeben bei der Trockendestillation . . . . .	3,3	0,73
100 kg Fichtenholzabfall ergeben bei der Naßverkohlung . . . . .	10,7	1,2
100 kg Laubholz ergeben b. d. Trockendestillation . . . . .	7	1,5

Neben den genannten Stoffen entstehen bei der Naßverkohlung auch noch hellgelbe Öle, jedoch kein Teer. Die bei der Naßverkohlung gewonnene Kohle hat einen Heizwert von etwa 6000 Calorien. Sie ist also nicht gleichwertig mit der Holzkohle, kann aber in solche durch eine nachträgliche Trockendestillation verwandelt werden, bei welcher teurere Produkte entstehen.

Der vorstehend skizzierte Prozeß vermag also die Ausbeute an wichtigen Nebenerzeugnissen der Verkohlungsindustrie erheblich zu steigern. Die Naßverkohlung erfordert aber eine neue, in den bisherigen Trockendestillationsanlagen nicht vorhandene Apparatur, und der Transport zu etwa neu aufgerichteten Zentralen verteuert den Prozeß. Es wird gegenwärtig versucht, die Verkohlung nicht mehr in den Druckgefäß vorzunehmen, sondern die gesamte Verkohlungsarbeit ohne Druck, etwa in Trockentrommeln

<sup>1)</sup> Schwalbe, D. R. P. 443 123.

durchzuführen. Auf diese Weise erscheint es denkbar, billige Kleinanlagen aufzurichten, welche das in nächster Umgebung abfallende Holzmaterial in heizkräftige Kohle unter Gewinnung wertvoller Nebenprodukte verwandeln. Die Kohle könnte das Rohmaterial für Saug-gasanlagen bilden, welche den Kraftbedarf etwa eines größeren Gutsbezirks decken, unter der Voraussetzung, daß dieser über genügende Waldungen verfügt. Die Kraftversorgung eines Gutsbezirkes könnte also unabhängig werden von dem Bezug von Motorölen und von der Elektrizität aus den Überlandzentralen, und so würde man bei Störungen und Streiks die Kraftversorgung des Gutsbezirkes unter allen Umständen sicherstellen können. Es wäre sehr zu wünschen, daß sich diese Gedankenfolge verwirklichen läßt, weil es überaus schwer ist, für den Holzabfall, für krummwüchsiges Holz, Äste, Sägewerksabfälle und Sägemehl eine nützliche Verwendung zu finden. Man muß bedenken, daß dieses an Ort und Stelle sozusagen wertlose Material sich sehr rasch durch den Transport und das für diesen notwendige Auf- und Abladen verteuernt.

#### Nutzung durch Hydrolyse des Holzes zu Zucker:

Das gilt auch von der Verwertung des Holzabfalles durch Verzuckerung. Das Verfahren von Willstätter, das von Bergius und Hägglund weiter entwickelt wurde, gestattet, die Cellulose des Holzes quantitativ in Traubenzucker überzuführen. Dieser kann durch Vergärung Spiritus liefern. Das nicht verzuckerbare Material, die sogenannten Inkrusten oder das Lignin, könnten allenfalls als Brennstoff Verwertung finden. Die Verwertung des Traubenzuckers ist für Deutschland als Futterzucker gedacht. Es ist aber sehr fraglich, ob dieser Futterzucker mit anderen Futtermaterialien in Wettbewerb treten kann. Die Verwandlung des Zuckers in Alkohol ist in Deutschland schon aus steuertechnischen Rücksichten nicht wohl möglich. Die Fabrikation erfordert zudem eine sorgfältige Regeneration der verwendeten Salzsäure, was nur durch verhältnismäßig umständliche und kostspielige Fabrikanlagen möglich ist. Werden derartige Anlagen errichtet, so muß der Holzabfall auf weite Entfernung herangebracht werden, um den Rohmaterialbedarf der Fabrik zu decken, wodurch er aus einem wertlosen Material zu einem verhältnismäßig kostspieligen Rohstoff wird. Aussichtsvoll erscheint die Futterzucker- und Alkoholgewinnung nur für Länder, welche bei karem Boden nicht über Futterzucker und Alkohol liefernde Pflanzen, wie z. B. Kartoffeln, verfügen, also z. B. in Finnland, wo die Sägewerke derartige Dimensionen haben, daß aus dem Abfallholz eines einzigen Werkes eine große Zuckefabrik dauernd gespeist werden könnte, ohne Aufwand von das Rohmaterial verteuern den Transportkosten.

#### Holzzellstoffgewinnung:

Während bei der Verzuckerung der Faserbestandteile des Holzes die Cellulose zerstört wird, ist es das Ziel der Zellstofffabrikation, diese Faser zu erhalten und die sogenannten Inkrusten, insbesondere das Lignin, in Lösung überzuführen. Es ist bekannt genug und in der Einleitung bereits erwähnt, daß eine außerordentlich wichtige Industrie, die Holzzellstoff-Industrie, sich mit der Gewinnung der Cellulosefasern aus dem Holz befaßt. Vorwiegend durch saure Kochflüssigkeiten, welche man durch Einwirkung von schwefriger Säure auf Kalkstein und Wasser herstellen kann, gelingt es, unter mäßigen Drucken die Inkrusten in Lösung zu bringen und den Holzzellstoff abzuscheiden. Den, wie oben

erwähnt, in Deutschland erzeugten 850 000 Tonnen Zellstoff entsprechen mindestens ebensoviel Tonnen organischer Substanz, die in Lösung gehen und den Flüssen zugeführt werden, weil man noch keine Verwendung für diese 50% der Holzsubstanz gefunden hat. Zwar ist es gelungen, aus der sogenannten Sulfitzellstoff-Ablauge Gerbstoffe abzuscheiden. Man hat sie auch als Klebstoff, als Material für den Wegebau und anderes mehr benutzt, aber alle diese Verwendungen vermögen nur verschwindend kleine Mengen der in Deutschland erzeugten Sulfitzellstoff-Ablauge zu verbrauchen. Die weitaus größten Mengen belasten unsere Flüsse mit einem Übermaß an organischer Substanz. Es kann demnach nur eine Verwertung durchgreifenden Erfolg haben, bei welcher unbegrenzte Mengen des Erzeugnisses vom Weltmarkt aufgenommen werden können. Dies ist der Fall, wenn man die organische Substanz der Sulfitzellstoff-Ablauge in Kohle verwandelt. Dieses Problem ist vor einem Jahrzehnt von Strehler in Schweden ausgiebig bearbeitet worden. Er fand, daß man bei einem Druck von 20 Atm. und Einleiten von Luft in das Hochdruckgefäß die Sulfitablauge verkohlen kann. Aber die kostspielige Apparatur und die Herausschaffung der Kohle aus den Druckgefäßen haben es wohl bisher verursacht, daß dieser Prozeß in fabrikmäßigem Maßstabe nicht dauernd ausgenutzt wird. Es wurde nun gefunden (Schwalbe, D. R. P. 428 206), daß man aus der Sulfitablauge die organische Substanz auch bei niedrigen Drucken, nämlich bei 10 Atm., verkohlen kann, wenn man der Sulfitablauge eine gewisse Menge von Adsorptionskohle zufügt. Adsorptionskohle kann im Rahmen der Zellstofffabrikation billig erzeugt werden, wenn man die Schälspäne, welche bei der Vorbereitung des Holzes für die Sulfitzellstofffabrikation gewonnen werden, nach dem oben beschriebenen Verfahren der Naßverkohlung verkohlt. Diese Schälspankohle hat die schätzbare Eigenschaft, beim Erhitzen mit der etwas eingedickten Sulfitablauge und dem Druck von 10 Atm. eine totale Zersetzung der organischen Substanz herbeizuführen, so daß farblose Abwässer, die frei von organischer Substanz sind, erzeugt werden können. Man erhält dabei eine Kohle von 5000—6000 Kalorien Heizwert in einer Ausbeute von 60—70% der organischen Substanz. Es handelt sich also um eine Koppelung der Naßverkohlung mit der Verkohlung der Sulfitablauge, d. h.: als Nebenprodukte werden gewonnen Holzgeist und Essigsäure. Es ist oben bereits ausgeführt, daß für diese Stoffe die Marktlage gegenwärtig eine schwierige ist. Es muß ferner betont werden, daß man in der Zellstofffabrikation heutzutage mit Erfolg bemüht ist, die Mengen von Schälspänen, die einen Verlust an kostbarer Holzsubstanz bedeuten, durch neue maschinelle Einrichtungen ganz bedeutend herabzudrücken. Es stehen daher gegenwärtig der Zellstofffabrikation nicht mehr die Mengen von Schälspänen zur Verfügung, welche zur Durchführung des Prozesses der Verkohlung der Sulfitablauge notwendig sind. Man müßte also in manchen Zellstofffabriken noch Holzabfall hinzukaufen, um den skizzierten Prozeß durchführen zu können.

Es ist deshalb ein Verfahren gesucht und gefunden worden, welches auch ohne Verwendung von Schälspankohle die Zersetzung der dünnen Sulfitablauge gestattet. Man kann gegenwärtig aus 1 cbm Sulfitablauge normaler Konzentration 70 kg einer Kohle von 5000 Kalorien Heizwert erhalten, ohne eindampfen zu müssen. Diese Kohle kann selbstverständlich im Betrieb der Zellstofffabrik selbst Verwendung finden. Man kann berechnen, daß bei der Durchführung des Prozesses in der deut-

schen Sulfitstoffindustrie etwa 500 000—600 000 t Kohlen gespart werden könnten. Da die Welterzeugung an Zellstoff 5 Millionen Tonnen beträgt, ergeben sich außerordentlich hohe Werte für die Nutzung einer Substanz, die bisher als völlig wertlos, ja schädlich, in die Flüsse abgeleitet wurde.

#### Nutzung von Holz als „Halbstoff“:

Für viele Zwecke der Papierfabrikation ist es nicht erforderlich, die Holzzellstoffe anzuwenden. Es würden auch unreinere Fasern, die noch erhebliche Anteile von Inkrusten enthalten, genügen, wenn die erforderliche Verfilzbarkeit der Fasern zum Papierblatt gewährleistet wäre. Man ist seit langem damit beschäftigt, solche Verfahren zu ersinnen, bei welchen es darauf ankommt, durch billige chemische Mittel das Holz auszuweichen, worauf eine mechanische Zerfaserung erfolgt, welche ein weniger gutes Fasermaterial, als es der Holzzellstoff ist, liefert, aber ein Material, gut genug für die Herstellung von Packpapieren, Einschlagpapieren und ähnlichen Erzeugnissen, die in größten Mengen auf dem Weltmarkt gebraucht werden. Man hat für diese Faserstoffe den Namen „Halbzellstoffe“ eingeführt, weil sie gewissermaßen Zwischenstufen auf dem Wege vom Holzschliff oder Holzstoff zum Holzzellstoff sind; sie enthalten weniger Inkrusten als der Holzstoff, jedoch mehr als der Holzzellstoff. Die Zerfaserung mit Hilfe chemischer und mechanischer Mittel erscheint als die wichtigste Verwertung des Holzabfalles, weil der Weltmarkt für die genannten Produkte sehr aufnahmefähig ist und die Fabrikationskosten selbstverständlich geringer sein können als bei der Holzzellstofffabrikation, während die Ausbeuten weit höher sind. Während man aus 100 kg Holz durchschnittlich 45 kg Zellstoff erhält, darf man annehmen, daß man an sogenanntem Halbzellstoff etwa 70, ja 80 kg erzeugen könnte. Die für solche Prozesse verwendeten Chemikalien dürfen natürlich nur wenig kosten. Es kommen daher voraussichtlich nur Ätzkalk, Ätznatron, schweflige Säure und dgl. in Frage. Gelingt es, diesen Prozeß der Halbstoffgewinnung so auszubilden, daß die erforderlichen Apparaturen wenig kosten und womöglich transportabel sind, so wird es möglich sein, den Holzabfall in wirklich nutzbringender Weise zu verbrauchen.

#### Nutzung durch mechanische Zerfaserung: Holzstoff-, Holzschlifferzeugung:

Zwar hat man schon eine ähnliche Fabrikation durch Zerfasern des Holzes an Schleifsteinen ins Leben gerufen. In unseren deutschen Mittelgebirgen finden sich noch zahlreiche kleine Holzsleifereien, welche diesen Prozeß ausüben. Es hat sich aber herausgestellt, daß diese kleinen Unternehmungen, selbst wenn sie über sehr billige Wasserkräfte verfügen, nicht mehr mit den Großunternehmungen in Wettbewerb treten können, auch wenn diese an Stelle der billigen Wasserkräfte die teure Dampfkraft verwenden müssen. Die kleinen Holzsleifereien verschwinden allmählich. Es muß zudem betont werden, daß für die Herstellung von Holzstoff oder Holzschliff der für die Fabrikation von Halbzellstoff verwendete Holzabfall nicht verwertbar ist, da nur gerade Holzstempel an den Schleifsteinen verschliffen werden können. Demnach ist die Holzstofffabrikation nicht eine Lösung des Problems der Verwertung von Holzabfall.

#### Entrindung und Schälung:

Von ganz hervorragender Wichtigkeit für die Nutzung des Holzes in der Zellstofffabrikation, Halbzell-

stoffgewinnung und Holzstoffherstellung ist der Umstand, daß dieses Holz einer vorherigen sorgfältigen Entrindung und Schälung bedarf. Insbesondere für die Holzzellstofffabrikation nach dem sogenannten Sulfitverfahren ist peinlichste Entfernung aller Rinden- und Bastteilchen durch Schälen geboten, weil weder Bast noch Rinde in dem Sulfitkochprozeß aufgeschlossen werden. Natürlicherweise ist bei dem rein mechanischen Zerfasern, wie es in der Holzstofffabrikation üblich ist, aber auch bei der Kombination von chemischem Aufschluß und mechanischer Zerfaserung, wie sie die Halbzellstoffgewinnung anstrebt, die Entrindung und Schälung von höchster Bedeutung. Gelingt es, an Stelle der mechanischen Schälung, welche 8—20% des Holzes entfernt, eine sozusagen chemische Schälung zu setzen, so würden sehr erhebliche Mengen von Holz gespart werden.

#### Nutzung als Werkstoff, lufttrocken oder durch Imprägnierung konserviert:

Das Werkholz, also Balken, Bohlen, Bretter, wird meist im lufttrockenen Zustande ohne weiteres seiner Verwendung zugeführt. Für Telegraphenstangen, Eisenbahnschwellen und einen Teil der Grubenhölzer wird das Holz vor dem Einbau durch Imprägnierung mit pilzerstörenden Chemikalien vor der vorzeitigen Verfaulung und Vermoderung geschützt. Die Imprägnierung wird meist in geschlossenen Kesseln durch allseitigen Druck oder Vakuum oder durch Anwendung beider herbeigeführt. Durchtränkt wird von der Kiefer beispielsweise durch Teeröl nur der Splint, während die Buche völlig durchtränkt wird und die Fichte nach diesem Verfahren überhaupt nicht lufttrocken durchtränkt werden kann. Es werden auch Hölzer, insbesondere Telegraphenstangen, durch die sogenannte Kyanisierung geschützt, d. h. durch Einlegen in eine Quecksilberchloridlösung, welche nur einige Millimeter tief in das Holz eindringt, infolge der großen Giftigkeit aber Schutz vor Pilzen und gegen Insekten gewährt. Vor 50 Jahren hat man ein anderes Verfahren geübt, das sogenannte Boucheirei-Verfahren, bei welchem der frisch gefällte Stamm von der Stammbasis aus unter dem Druck von 1 Atm. mit Kupfervitriol durchtränkt wurde. Das Verfahren ist aber fast ganz verlassen worden infolge angeblich ungenügender Desinfektionswirkung und zu langer Dauer, da ungefähr durchschnittlich ein Monat zur Durchtränkung langer Stämme erforderlich war. Die Durchtränkung des waldfeuchten Holzes erscheint zum Studium der Verteilung der Chemikalien in den Membranen des Holzes besonders geeignet, da die Holzsäfte noch nicht eingetrocknet sind. Es wurde deshalb im vergangenen Jahr eine größere Anzahl von Stammabschnitten ohne Druck imprägniert und dabei festgestellt, daß ein erheblicher Unterschied zwischen der Durchtränkung im lufttrocknen und waldfeuchten Zustand besteht. Im waldfeuchten Zustand läßt sich nicht nur die Kiefer, sondern auch die Fichte in ihrem Splint vollständig mit Chemikalienlösung durchtränken. Sogar das Quecksilberchlorid<sup>2)</sup> imprägniert den Splint sowohl bei Fichte wie bei Kiefer. Die Tränkung ohne Druck nimmt verhältnismäßig lange Zeiträume in Anspruch, indem ein 1 m langer Abschnitt etwa 8 Stunden verbraucht, bevor das im Splint enthaltene Wasser durch die Tränkflüssigkeit verdrängt ist. Durch Vergrößerung des Druckes erschien es möglich, diese Zeiträume abzukürzen. Es wurden deshalb verschiedene Modelle von Anschlußstücken für waldfeuchte Stämme von Fichte und Kiefer

<sup>2)</sup> Vgl. Schwalbe, Studien zur Holzkonservierung I; Ztschr. angew. Chem. 40, 105—110 [1927].

ausprobier, mit deren Hilfe es gelingt, Tränkflüssigkeiten unter einem Druck von 2—4 Atm. durch das Holz zu pressen. Die Tränkzeiten lassen sich durch diese Maßnahme außerordentlich stark abkürzen. Man kann einen 5—6 m langen Stamm in 8 Stunden, einen 12—14 m langen Stamm in höchstens 30 Stunden durchtränken. Die Tränkzeiten wechseln je nach der Menge der Äste und der Menge des Splintes. Je größer die Splintfläche an der Hirnseite, um so rascher begreiflicherweise die Durchtränkung. Bei diesen Arbeiten haben sich sehr interessante Daten bezüglich der Verteilung der Tränkmittel, meist wurde Fluornatrium angewendet, ergeben. Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden noch in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden. Es sei nun noch die Frage beantwortet, inwiefern derartige Studien für die Forstwirtschaft Interesse haben. Wenn konserviertes Holz längere Dauer hat, so muß ja der Verbrauch an Holz bei allgemeiner Anwendung der Konservierung zurückgehen, was nicht im Sinne des Holzerzeugers liegt. Abgesehen davon, daß hier volkswirtschaftliche Momente von großer Bedeutung zu berücksichtigen sind, hat aber doch eine Schnellimprägnierung, die man im Walde an den frisch gefällten Stämmen durchführen kann, ein erhebliches Interesse für die Forstverwaltung. Bäume, krank durch Pilz- und

Insektenfraß, können nutzbar gemacht werden, wenn man sie fällt und konserviert. Sie würden im nicht-konservierten Zustande sehr rasch durch Pilz- und Insektenfraß vernichtet werden. In den letzten Jahren sind außerordentlich schwere Schädigungen der Forsten durch den Fraß der Raupen, der Forleule und der Nonne entstanden. Die großen Mengen Holz, die eingeschlagen werden müssten, haben zum Teil durch die sogenannte Blaufäule und sich anschließende Pilzkrankheiten eine erhebliche Wertminderung erfahren. Zum anderen ist diese Wertminderung durch das Überangebot an Holz auf dem Holzmarkt eingetreten. Durch die Imprägnierung eines Teiles der guten Nutzhölzer hätte man die Verluste durch Blaufäule und die Wertminderung durch übermäßige Überlastung des Holzmarktes vermeiden können. Die Folgen einer Schädlingskatastrophe lassen sich daher aller Voraussicht nach herabmindern durch die Konservierung im Walde.

So erweist sich also die angewandte Chemie nicht nur in den Industrien, welche das Holz mit Hilfe chemischer Mittel verarbeiten, sondern auch für die Forstnutzung bedeutungsvoll. Die vorstehenden Ausführungen haben hoffentlich gezeigt, daß die forstchemische Technologie ein wichtiger Faktor bei den Bemühungen zur Ausnutzung der Forsten ist. [A.66.]

## Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselsteinverhütung.

Von E. SAUER und F. FISCHLER.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 28. März 1927.)

### I. Einleitung.

Um die natürlich vorkommenden Wässer zur Speisung von Dampfkesseln geeignet zu machen, ist eine Entfernung der festen und gelösten Fremdstoffe notwendig. Diesem Zweck dienen eine ganze Reihe wohlbekannter Verfahren, die zur Beseitigung der Härtebildner teils chemische Umsetzungen, teils Zufuhr von Wärme anwenden.

Als weitere Gruppe von Enthärtungsverfahren wären noch die sogenannten Kesselsteingegenmittel zu erwähnen; sie spielen allerdings eine recht unruhige Rolle, denn hier ist dem Geheimmittelunfug Tür und Tor geöffnet. Wir haben uns die Mühe genommen, die Angaben über solche Mittel aus der Literatur der letzten 50 Jahre zu sammeln; eine Aufführung im einzelnen ist unmöglich, denn ihre Zahl beträgt mehrere hundert; eine ganze Reihe davon wurden sogar zum Patent angemeldet<sup>1)</sup>). Meist handelt es sich um feste oder flüssige Gemische verschiedener Stoffe, die dem Kessel-speisewasser in bestimmter Menge zugesetzt werden.

Nimmt man nach der chemischen Zusammensetzung dieser Produkte eine Sichtung vor, so kann man zunächst zwei große Gruppen unterscheiden.

Gruppe I besteht aus wertlosen, wenn nicht gar schädlichen Stoffen und umfaßt etwa  $\frac{1}{4}$  der aufgeföhrten Kesselsteinmittel. Man muß nur staunen, was hier einem geduldigen Dampfkessel zugemutet wird, und noch mehr überrascht ist man, daß sich anscheinend immer wieder Abnehmer für solche Erzeugnisse finden.

Die zweite größere Gruppe besteht entweder aus Alkalien oder aus Gemischen von Alkalien mit organischen Substanzen, und zwar sind vertreten:

1. Alkalien.
2. Alkalien und Gerbstoffe.
3. Alkalien und Kohlehydrate oder Stickstoffverbindungen.

<sup>1)</sup> Literatur: G. Eckermann, Berichte über Geheimmittel, welche zur Verhütung und Beseitigung von Kesselstein

Ein gewisses Prinzip ist also unverkennbar; die Alkalien dienen zur Ausfällung von Bikarbonaten und Sulfaten usw., wozu aber die organischen Stoffe?

Die mit der Aufsicht über die Dampfkessel betrauten Behörden warnen immer wieder vor dem Gebrauch solcher Mittel; in älteren Berichten von Revisionsvereinen findet sich etwa folgender Standpunkt vertreten: der wirksame Bestandteil dieser Gemische beruht auf einem Gehalt an Alkali, eine Beimengung von organischen Stoffen dient offenbar zur Verdeckung der anorganischen Zusätze und hat eine Verschmutzung des Kesselwassers zur Folge. Mit käuflicher Soda ist der gleiche Effekt besser und billiger erreichbar...

Mit andern Worten: es handelt sich mehr oder weniger um bewußten Betrug.

So einfach dürfte jedoch die Sache nicht liegen. Die Tatsache, daß gewisse organische Stoffe für den gedachten Zweck immer wieder herangezogen werden, muß doch seine bestimmte Bedeutung haben.

In ein neues Stadium trat die Angelegenheit, als das Brunsche<sup>2)</sup> Enthärtungsverfahren auf dem Plan erschien. Dieses Verfahren bezweckt durch Speisung von Leinsamenabsud in die Dampfkessel die Steinbildung zu verhindern. Die Apparatur besteht aus einem Gefäß mit eingebauten Sieben als Trennwände, den nötigen Rohrverbindungen für die Zufuhr von Frischwasser und Dampf zum Gefäß und einer Verbindung zum Saugstutzen der Speiseleitung des Kessels. Nach Vorschrift des Herstellers werden 10—20 g Leinsamen pro 1 qm Kesselfläche täglich in den Apparat eingebracht, und der hier hergestellte Auszug nach und

dienen sollen. Hamburg 1905. — Ztschr. d. bayer. Dampfkessel-revisionsvereins 1897—1925. — Jahresbericht des schweizerischen Vereins von Dampfkesselbesitzern. — Chem. Ztbl. 1880—1925.

<sup>2)</sup> Jahresbericht des schweizerischen Vereins von Dampfkesselbesitzern 1909, S. 49, und 1915, S. 77.