

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 29.

## Über die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung des Spiritus.\*)

Von

Professor M. Glasenapp.

Mittheilung aus dem chem.-technischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.

[Schluss von S. 620.]

Obgleich durch die Ergebnisse der Versuchsreihe I bereits ein Einblick in die Wirkungsweise der Holzkohle, namentlich in ihre chemische Thätigkeit gewonnen worden war, so schien es doch im Hinblick darauf, dass die Kohle im Grossbetriebe der Spritraffinerien, auf mehrere zu einer Batterie verbundene Filter vertheilt, weit längere Zeit hindurch in Thätigkeit verbleibt, erwünscht, auch hier die Vorgänge der Filtration des Branntweins analytisch zu verfolgen. Hier bot sich auch die Gelegenheit, durch Untersuchung des durch Ausdämpfen des ausrangirten Filters erhaltenen Branntweins die

Frage der absorbirenden Wirkung der Kohle auf die Fuselöle des Rohspiritus zu entscheiden.

Die nachfolgende Serie von Proben der Versuchsreihe II entstammt der Filterbatterie der Spritfabrik „Bonaventura“ bei Riga. Die Batterie besteht aus einem Satz von 6 Filtern von je 15 Fuss (= 4,64 m) Höhe und 32 Zoll (= 0,81 m) Durchmesser; jedes Filter fasst 700 Pfund russ. (= 287 k) Holzkohle<sup>4)</sup>. Der Branntwein wird in einer Stärke von 42 bis 43 Vol.-Proc. filtrirt. Haben 600 Wedro (= 7,38 cbm) desselben die Batterie passiert, so wird das erste vom Branntwein durchflossene, die unwirksam gewordene Kohle enthaltende Filter ausgeschaltet, der Branntwein abgelassen, die Kohle ausgedämpft, bis aller Alkohol (nebst den Fuselölen) entfernt ist, und die Kohle regenerirt. Dasselbe Filter, mit frischer Kohle beschickt, tritt dann als 6. und letztes wieder ein, das vorhin letzte wird das vor-

Tabelle II. Übersicht der Ergebnisse der II. Versuchsreihe.

No. der Probe	Art des Branntweins	a. Vol.-Proc. Alkohol der Mischung	b. In 100 Alkohol Fuselwerth in Vol.-Proc.	c. cc $\frac{1}{10}$ -Nor- mallauge für freie Säure auf 100 Alkohol	d. cc $\frac{1}{10}$ -Nor- mallauge für Estersäure auf 100 Alkohol	e. In 100 Alkohol Aldehyd in Vol.-Proc.
1	Rohbranntwein I, unfiltrirt . . . . .	43,44	0,532	3,45	0,00	0,0046
2	- II, - . . . . .	50,87	0,462	2,35	2,26	0,0151
3	Filtrirter Branntwein, vor Einstellung eines neuen Filters . . . . .	42,67	0,555	3,36	1,64	0,0047
4	Filtrirter Branntwein, nach Einstellung eines neuen Filters . . . . .	42,40	0,628	0,94	2,10	0,0062
5	Aus dem auszudämpfenden Filter vorher abgelassener Branntwein . . . . .	44,30	0,644	2,93	1,80	0,0253
6	Aus dem verbrauchten Filter durch Dampf abgetrieben 1 bis 17 Wedro . . . . .	23,68	0,671	1,39	25,30	0,0988
7	Desgl. II. Fraction, 18 bis 34 Wedro . .	27,49	0,558	1,09	16,80	0,0484
8	- III. - 35 - 51 - . . . . .	19,49	0,478	1,54	11,60	0,0467
9	- IV. - 52 - 68 - . . . . .	21,99	0,495	1,82	6,59	0,0300
10	- V. - 69 - 108 - . . . . .	7,92	0,694	2,53	9,12	0,0480
11	Durchschnittsprobe von No. 6 bis 10 . .	18,14	0,607	1,75	13,96	0,0512

\*) In Heft 27 sind noch folgende Correcturen nachzutragen:

S. 618, Sp. 2, Z. 17 v. u.: Rectificatoren, statt Rectificationen.

S. 619, Sp. 1, Z. 32 v. o.: primären Alkoholen, statt Alkoholen.

S. 619, Sp. 1, Z. 10 v. u. ist einzuschalten: So werden die secundären Alkohole (z. B. der Isobutylalkohol) zu Ketonen und diese zu kohlenstoffärmeren Säuren oxydirt, ein Vorgang, der indess auch hier zur Esterbildung führt.

Ch. 98.

letzte u. s. f. Die Ausserbetriebsetzung eines Filters erfolgt somit, nachdem 3600 Wedro (= etwa 44 cbm) Branntwein durch dessen Kohlenfüllung gegangen sind.

Die Probe No. 1 ist Rohbranntwein, von welchem durch das zum Abtrieb gelangte

<sup>4)</sup> Diesen Dimensionen und Gewichten entspricht ein scheinbares spec. Gew. der Kohle von 0,12; doch ist letztere offenbar nur locker geschüttet worden.

Filter 3300 Wedro (= 40 cbm) passiert sind. No. 2 desgleichen; von diesem sind zuletzt 300 Wedro (= 3,7 cbm) durch dasselbe Filter gegangen, worauf letzteres ausgeschaltet wurde. No. 3 filtrirter Branntwein, dem letzten Filter<sup>5)</sup> unmittelbar vor Einschaltung eines frisch beschickten und Ausrangiren eines verbrauchten Filters entnommen; No. 4 erstes Filtrat von einem frisch beschickten Filter; No. 5 Branntwein aus dem zum Abtrieb gelangenden Filter, vor dem Ablassen der Füllung entnommen. No. 6 bis 10 sind fractionirte Destillate, welche nach dem Ablassen des Branntweins (No. 5) aus dem verbrauchten Filter durch Abtreiben der Kohle mit gespanntem Dampf erhalten worden sind. No. 11 endlich ist eine Durchschnittsprobe, welche aus einem Gemisch von je 1 Vol. der Probe No. 6 bis 9 und 2 Vol. der Probe 10 erhalten worden ist.

Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihe mit denen der Tabelle I überein, sind die Vorgänge bei der Filtration im Grossen dieselben, wie die im Kleinen; nur scheint dort die chemische Action der Kohle mit etwas geringerer Intensität zu verlaufen. Stets zeigt der Branntwein nach dem Filtriren eine Vermehrung der Steighöhe bez. von Körpern, die sich bei der Chloroformprobe wie die Fuselöle verhalten, wie sich aus dem Vergleich der Proben 1 und 2 einer- und 3 und 4 (Columnb) andererseits erkennen lässt. Bemerkenswerth ist die Steigerung der chemischen Thätigkeit der Kohle nach Einstellung eines frisch beschickten Filters (vergl. No. 3 und 4), wo Steighöhe, Estersäure und Aldehyd sogleich eine Vermehrung aufweisen; die freie Säure erscheint dementsprechend vermindert, z. Th. wohl auch durch Alkalicarbonat neutralisirt.

Von besonderem Interesse ist hier der Vergleich des durch das Ausdämpfen der verbrauchten Kohle erhaltenen Branntweins No. 6—11 mit dem noch unfiltrirten No. 1 und 2, da sich aus beiden die physikalisch-absorbirende Wirkung der Kohle beurtheilen lässt. Während der zuletzt durch das (auszuschaltende) Filter gegangene Rohbranntwein II (No. 2) eine 2,26 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge entsprechende Menge von Estersäure und 0,0151 cc Aldehyd auf 100 cc Äthylalkohol enthält, kommen auf 100 cc Alkohol der Durchschnittsprobe No. 11 des vom Ausdämpfen der Kohle stammenden Branntweins 13,96 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge und 0,0512 cc Aldehyd. Somit übt die Kohle auf die Ester sowohl, wie auf den Aldehyd,

welche sie selbst producirt, eine nicht unwesentlich absorbirende Wirkung aus; dieselbe lässt sich rechnerisch annähernd feststellen, indem man die in das Filtrat übergegangenen Mengen der beiden Körper mit den von der Kohle zurückgehaltenen vergleicht.

#### Es enthalten

3300 Wedro = 40 cbm Branntwein I	
(No. 1), entspr. 17,4 cbm Alkohol	800 cc Aldehyd
300 Wedro = 3,7 cbm Branntwein II	
(No. 2), entspr. 1,8 cbm Alkohol	272 - -
sonit 3600 Wedro = 43,7 cbm Rohbranntwein, entspr. 19,2 cbm Alkohol	1072 cc Aldehyd,

welche mit dem Branntwein in die Filter eingeführt werden. Berücksichtigt man nun, dass während dieser Zeit 6 Filter ausgeschaltet worden sind und deren Kohle  $6 \times 123 \text{ cc}^6) = 738 \text{ cc}$  Aldehyd im ausgedämpften Branntwein zurückhält, so kommen auf 1072 cc eingeführten Aldehyd 738 cc durch Absorption zurückgehaltener Aldehyd, was einem Wirkungsgrad von etwa 69 Proc. entspricht.

Annähernd ebenso gross, wie die Menge des absorbirten, ist diejenige Menge von Aldehyd, welche durch die chemische Thätigkeit der Kohle aus den Alkoholen neu gebildet wird. Da nach Einstellung eines frisch gefüllten Filters in dem filtrirten Branntwein auf je 100 cc Alkohol 0,0062 cc Aldehyd kommen (No. 4) und die Menge des letzteren kurz vor dem Wechsel des Filters auf 0,0047 cc zurückgegangen ist (No. 3), so kann man annehmen, dass auf je 100 cc (absoluten)

Alkohol im Durchschnitt  $\frac{0,0062 + 0,0047}{2} = 0,0055 \text{ cc}$  Aldehyd im Filtrat enthalten sind. Dementsprechend enthalten

3600 Wedro = 44 cbm filtrirter Branntwein (mit 19 cbm absol. Alkohol)	1045 cc Aldehyd
dazu vom Ausdämpfen der Kohle erhalten $6 \times 123 \text{ cc}$	= 738 - -
zusammen	1783 cc Aldehyd
davon ab im Rohbranntwein eingeführter Aldehyd	= 1072 - -

sonit durch Oxydation neu gebildet . . . . . 711 cc Aldehyd, was 66 Proc. der eingeführten Aldehydmenge gleichkommt; auf je 19 cbm (absoluten) Alkohol, welche die Filterbatterie passiren, werden demnach 711 cc Aldehyd neugebildet oder auf 1 cbm Alkohol 37 cc Aldehyd.

Die vorstehende Verhältnisszahl repräsentirt die oxydirende Wirkung der Kohle bez. des in derselben verdichteten Sauer-

<sup>5)</sup> Über die frische Fällung desselben sind demnach gegen 600 Wedro Branntwein gegangen.

<sup>6)</sup> Diese Zahl ergibt sich aus den Daten über den Branntwein No. 11.

stoffes jedoch nur zum Theil, denn die leicht angreifbaren Aldehyde werden noch weiter zu den entsprechenden Säuren der Fettreihe oxydirt, die mit den Alkoholen Ester bilden, und es lässt sich aus den für die Branntweinproben No. 3 und 4 (in der Columnne d) angegebenen Werthen berechnen, dass die den Estersäuren entsprechende Menge von Aldehyd auf je 100 cc absoluten, durch die Batterie gegangenen Alkohol 0,010 cc (auf Acetaldehyd bezogen) beträgt. Freilich werden den Filtern nicht unbeträchtliche Mengen von Säuren schon im Rohbranntwein zugeführt (vergl. No. 1 und 2); doch wird die Säure überhaupt durch den Gehalt der Kohle an Alkali- und Erdcarbonaten zum Theil wieder unwirksam gemacht, in Folge dessen die chemische Thätigkeit derselben sich hier weniger gut überblicken lässt. Da zwischen der Menge des Esters und der zu seiner Bildung erforderlichen Säuremenge bestimmte Beziehungen bestehen, so wird auch der Aschengehalt der Kohle nicht ohne Einfluss, und zwar im nachtheiligen Sinne, auf die Esterbildung sein und einer aschen- bez. carbonatärmeren Kohle der Vorzug gegeben werden müssen.

In gleicher Weise, wie bei der Aldehydbildung, lässt sich aus den für die Branntweine No. 1, 3 und 4 in Columnne d angegebenen Zahlenwerthen (cc Lauge für die Neutralisation der Estersäuren) berechnen, dass auf 19 cbm (absoluten) Alkohol, der die Filterbatterie passirt ist, 3442 cc Äthylacetat oder äquivalente Mengen anderer Ester neu gebildet worden sind, also auf 1 cbm Alkohol 181 cc Ester, während von der Kohle noch  $6 \times 325 \text{ cc} = 1950 \text{ cc}$  Äthylacetat durch Absorption zurückgehalten wurden, oder auf 100 cc Alkohol 0,010 cc Ester. Die gesammte durch die Kohle gebildete Estermenge beträgt für je 100 cc Alkohol somit 0,028 cc, von denen 64 Proc. in den filtrirten Branntwein übergehen und 36 Proc. von der Kohle absorbirt werden<sup>7)</sup>.

Was nun endlich die absorbirende Wirkung anlangt, welche die Kohlen speciell auf die Fuselöle des Rohspiritus ausüben soll, so ergibt sich diese annähernd, wenn man die mit dem Rohbranntwein in die Filterbatterie eingeführte Fuselmengen mit denjenigen vergleicht, welche durch das Ausdämpfen der Filter erhalten werden. Dass

die durch Absorption zurückgehaltenen Fuselmengen nur sehr geringfügige sein können, geht schon aus der Thatsache hervor, dass die Steighöhe des durch Ausdämpfen der Kohle erhaltenen Branntweins nur wenig höher als die des ursprünglichen Rohbranntweins ist, wie aus den Proben No. 1, 2 und 11 der Tab. II hervorgeht. Dazu kommt noch, dass die von der Kohle absorbirten Ester- (und Aldehyd-) Mengen, die sich im ausgedämpften Branntwein (No. 11) wiederfinden, eine Vermehrung der Steighöhe bewirken, welche streng genommen von der durch die Fuselöle verursachten in Abrechnung zu bringen ist. Dieser Einfluss ist jedoch in Anbetracht der immerhin geringen Ester Mengen bei der nachfolgenden Berechnung vernachlässigt worden, weshalb der Betrag für die Absorptionswirkung noch zu gross ausgefallen sein dürfte.

In die Filterbatterie sind bei der Filtration von 3600 Wedro Rohbranntwein I und II eingeführt worden

mit 3300 Wedro Branntwein I	
= 17,4 cbm Alkohol . . . .	92,57 l Fuselöle
mit 300 Wedro Branntwein II	
= 1,8 cbm Alkohol . . . .	8,32 -
mit 3600 Wedro Branntwein	
= 19,2 cbm Alkohol . . . .	100,89 l Fuselöle.

Die 108 Wedro Branntwein No. 11, bei 18,14 Vol.-Proc. Alkohol entsprechend 241 l abs. Alkohol, enthalten  $\frac{2,41 \times 0,607}{100} \text{ l} = 1,46 \text{ l}$

Fuselöle; von letzterer Menge ist die normale Fuselmengen des zuletzt durch das Filter gegangenen Branntweins No. 2 in Abrechnung zu bringen, also  $\frac{241 \times 0,462}{100} \text{ l} = 1,11 \text{ l}$ . Die

Differenz  $1,46 - 1,11 = 0,46 \text{ l}$ , den 6 in zwischen ausgedämpften Filtern entsprechend mit 6 multiplicirt, ergibt somit 2,70 l Fuselöle, welche als durch Absorption von der Kohle zurückgehalten betrachtet werden können. Legt man dieser Berechnung den Fuselgehalt des Rohbranntweins No. 1 zu Grunde, so sinkt die absorbirte Fuselmengen gar auf 1,08 l herab. Da nun während dieser Zeit 100,89 l Fuselöle die Filterbatterie passirt haben, so beträgt die Menge des von der Kohle absorbirten Fuselöls im ersten Falle  $\frac{2,70 \times 100}{100,89} = 2,67$  und im letzteren  $\frac{1,08 \times 100}{100,89} = 1,07 \text{ Proc.}$  der ganzen Fusel-

menge. Diese Zahlen, welche den gesammten Effect der physikalisch absorbirenden Wirkung der Holzkohle in Bezug auf die chemisch unveränderten Fuselöle des Rohbranntweins repräsentiren, zeigen, dass

<sup>7)</sup> In der vorstehenden Berechnung steckt insofern eine Fehlerquelle, als die zuletzt filtrirten 300 Wedro Rohbranntwein bereits fertig gebildeten Ester enthielten, in Folge dessen der Betrag für den absorbirten Antheil der Ester zu gross ausgefallen sein könnte.

diese Wirkung, welche man jetzt als die hauptsächlichste oder gar ausschliessliche betrachtet, derartig gering ist, dass sie praktisch überhaupt eine kaum nennenswerthe Rolle spielt.

Die jetzt folgende Serie von Proben der Versuchsreihe III entstammt der Spiritfabrik des Herrn Balk in Riga. Die Batterie besteht aus 4 Filtern von je 111 Wedro (= 1,36 cbm) Inhalt; jedes derselben erhält eine Füllung von 18 Pud (= 295 k) Holzkohle und fasst dabei 89 Wedro (= 1,09 cbm) Branntwein<sup>8)</sup>. Durch diese Batterie fliessen in 24 Stunden 100 bis 110 Wedro Branntwein. Sind 1200 bis 1500 Wedro Branntwein passirt, so wird ein Filter mit neuer Kohle beschickt.

den Filtern 2 bis 4 (No. 3 bis 5) und sinkt im fertigfiltrirten Branntwein (No. 11) auf 35 bis 36 Proc. des ursprünglichen Gehalts. Da die Filter in diesem Falle mehr Ester empfangen als ausgegeben haben, so ist von der Kohle ein der Differenz entsprechender Antheil zurückgehalten worden, und da das Ausdämpfen der Kohle sehr viel weniger Ester ergab, als dieser Differenz entspricht, so muss angenommen werden, dass die Kohle durch das Ausdämpfen nicht vollständig von den Estern bez. den durch Oxydation aus dem Rohbranntwein gebildeten Producten befreit wird, sondern einen Theil derselben fester bindet, woraus dann die in der Praxis für unerlässlich befundene Manipulation hervorgehen mag, die durch Ausdämpfen vom

Tabelle III. Übersicht der Ergebnisse der III. Versuchsreihe.

No. der Probe	Art des Branntweins	Vol.-Proc. Alkohol der Mischung	Auf 100 Alkohol Fuselwerth in Vol.-Proc.	cc $\frac{1}{10}$ -Normal- mallauge für freie Säure auf 100 Alkohol	cc $\frac{1}{10}$ -Normal- mallauge für Estersäure auf 100 Alkohol	Auf 100 Alkohol Aldehyd in Vol.-Proc.
1	Rohbranntwein, unfiltrirt . . . . .	41,48	0,519	1,80	5,90	0,0038
2	Branntwein aus dem auszudämpfenden Filter (No. 1) . . . . .	42,23	0,704	3,31	7,34	0,0194
3	Branntwein aus Filter No. 2 . . . . .	41,11	0,611	2,92	5,11	0,0058
4	- - - - 3 . . . . .	41,21	0,599	1,94	5,82	0,0050
5	- - - - 4 . . . . .	41,32	0,577	2,91	3,39	0,0046
6	Aus dem verbrauchten Filter durch Dampf abgetrieben 10 Wedro . . . . .	53,01	0,972	1,89	21,51	0,1000
7	Desgl. II. Fraction, 10 Wedro . . . . .	60,79	0,638	0,33	6,25	0,0700
8	- III. - 10 - . . . . .	60,12	0,602	0,69	4,36	0,0350
9	- IV. - 20 - . . . . .	4,12	1,116	4,85	9,70	0,2093
10	Durchschnitt aus No. 6 bis 9, 50 Wedro	36,45	0,746	0,97	8,49	0,0936
11	Filtrirter Branntwein, Endproduct . . .	41,26	0,566	1,94	2,06	0,0043

Die Untersuchung erstreckte sich bei dieser Versuchsreihe auf den Rohbranntwein (No. 1) und das Endproduct der Filtration (No. 11); ferner auf die Filtrate sämtlicher 4 Filter, um die Veränderungen des Branntweins bei fortlaufender Berührung mit Kohle in den einzelnen Filtrationsstadien verfolgen zu können (Proben No. 2 bis 5); endlich auf den durch das Ausdämpfen der unwirksam gewordenen Kohle erhaltenen Branntwein, welcher in 4 Fractionen aufgefangen wurde (Proben No. 6 bis 9); No. 10 ist ein Durchschnitt der letzteren.

Der in dieser Versuchsreihe angewandte Rohbranntwein (No. 1) unterscheidet sich von dem der Reihe II (No. 1) hauptsächlich durch seinen verhältnissmässig hohen Gehalt an fertiggebildeten Estern, der den des filtrirten Branntweins (No. 11) und ebenso den der Reihe II No. 4 um mehr als das  $2\frac{1}{2}$ -fache übertrifft. Diese Estermenge zeigt sich nur im 1. demnächst auszudämpfenden Filter vermehrt (No. 2), darauf vermindert sie sich in

Branntwein befreite Kohle durch Ausglühen unter Luftabschluss oder Nachbehandlung mit überhitztem Wasserdampf in den Filtern selbst wieder actionsfähig zu machen.

Die Menge des fester von der Kohle gebundenen Esters ergibt sich aus der folgenden Berechnung, wobei angenommen worden ist, dass nach der Filtration von je 1300 Wedro Branntwein ein Filterwechsel stattgefunden hat.

1300 Wedro = 16 cbm Rohbranntwein No. 1 mit 6,64 cbm Alkohol enthalten . . . . . 3705 cc Ester<sup>9)</sup>  
 1300 Wedro = 16 cbm filtrirter Branntwein No. 4 mit 6,00 ccm Alkohol enthalten . . . . . 1319 - -  
 von der Kohle somit absorbiert 2386 cc Ester  
 durch Ausdämpfen in 50 Wedro Branntwein No. 10 wiedergewonnen . . . . . 184 - -  
 somit von der Kohle fester gebunden 2202 cc Ester.

Von 100 Th. Ester sind demnach in den filtrirten Branntwein 35,6 Proc. übergegangen, 5,0 Proc. durch Ausdämpfen der Kohle er-

<sup>8)</sup> Die 295 k Holzkohle nehmen demnach einen Raum von 1,36 — 1,09 = 0,27 cbm ein.

<sup>9)</sup> Auf Äthylacetat berechnet.

halten worden und 59,4 Proc. in der letzteren verblieben<sup>10)</sup>).

Die Neubildung von Aldehyd, soweit dieser unverändert geblieben ist, ergibt sich aus folgender Berechnung: \*

1300 Wedro filtrirter Branntwein	
No. 11 mit 6,60 cbm Alkohol	
enthalten . . . . .	283 cc Aldehyd
50 Wedro ausgedämpfter Branntwein No. 10 mit 224 l Alkohol	
enthalten . . . . .	209 - -
ganze Aldehydmenge	492 cc Aldehyd
1300 Wedro Rohbranntwein (No. 1)	
mit 6,64 cbm Alkohol enthalten	252 - -
somit durch Neubildung entstanden	240 cc Aldehyd.

Es sind im vorliegenden Falle  $\frac{209 \times 100}{252}$   
 = 83 Proc. der im Branntwein enthaltenen  
 Menge an Aldehyd absorbirt und  $\frac{240 \times 100}{252}$   
 = 95,2 Proc. derselben neu gebildet worden  
 (gegen 69 Proc. bez. 66 Proc. der Versuchsreihe II).

Eigenthümlich ist die Anhäufung von Aldehyd, Estern und freier Säure in dem

welche die Steighöhe des Branntweins vermehren.

Es ist nicht anzunehmen, dass trotz der relativ beträchtlichen Estermengen des Rohbranntweins und der erheblichen Verminderung derselben im filtrirten Endproduct nicht noch neuer Ester in der Batterie gebildet worden ist, worauf ja schon die grössere Estermenge des Branntweins aus dem 1. Filter hinweist; doch entzieht sich die Menge desselben der Ermittlung, da, wie bereits erwähnt, die Kohle nicht alle Ester bei dem Dämpfen ausgibt.

Weitere vergleichende Untersuchungen von aus praktischen Betrieben stammenden Proben von Rohbranntweinen vor und nach der Filtration über Holzkohle ergaben — mit einer einzigen Ausnahme — stets das Resultat, dass die Steighöhe der Branntweine bei dem Chloroformverfahren durch die Einwirkung der Kohle zunimmt; da diese Ergebnisse auch noch einen weiteren Einblick in die Wirkungsweise der Kohle auf den Aldehyd gestatten, so sind sie nachfolgend, tabellarisch geordnet, aufgeführt.

Tabelle IV. Weitere Rohbranntweine vor und nach der Filtration.

No.	Ursprung des Branntweins	Vol-Proc. Alkohol der Mischung	Vermehrung der Steighöhe bei 30 proc. Branntwein	Entsprechend Amylalkoholwerth in Vol-Proc.	Auf 100 Alkohol Fuselwerth in Vol-Proc.	Auf 100 Alkohol Aldehyd in Vol-Proc.
1 a	Michelsohn, Bauske in Kurland, vor der Filtration . . . . .	39,94	0,245 cc	0,216	0,541	0,024
1 b	Derselbe, nach der Filtration . .	40,27	0,282	0,251	0,623	0,010
2 a	Paulsgnade, Kurland, unfiltrirt . .	39,61	0,205	0,180	0,456	0,013
2 b	derselbe, filtrirt . . . .	40,67	0,217	0,194	0,478	0,015
3 a	Alt-Autz, Kurland, unfiltrirt . . .	39,61	0,172	0,349	0,390	Spur
3 b	derselbe, filtrirt . . . .	40,20	0,300	0,265	0,661	0,004
4 a	Balk, Riga, unfiltrirt . . . . .	40,79	0,248	0,224	0,550	Spur
4 b	derselbe, filtrirt . . . .	41,63	0,214	0,198	0,476	0,008

Filter No. 1 vor dem Ausdämpfen desselben (Branntwein No. 2); es hat den Anschein, als ob die physikalisch-absorbirende Wirkung der Kohle schneller abnimmt als die oxydirende; was hier durch Oxydation an neuen Producten noch entsteht, wird in den folgenden Filtern mehr und mehr absorbirt; die Steighöhe des Branntweins nimmt von Filter zu Filter ab, ist aber bei dem filtrirten Branntwein (No. 11) immer noch höher als bei dem Rohbranntwein (No. 1). Da hierbei die Menge der Ester eine Verminderung erlitten hat, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Fuselöle nicht allein von der Kohle nicht absorbirt worden sind, sondern ausser den Estern in geringer Menge noch anderweitige Oxydationsproducte entstehen,

Nur bei dem Branntwein No. 4 zeigt das Filtrat eine etwas geringere Steighöhe als der Rohbranntwein; doch ist nicht ausgeschlossen, dass diese einzige Ausnahme die Folge eines der Probenahme kurz vorausgegangenen Wechsels des Rohbranntweins bildet, wie er in den Spritaffinerien nicht zu vermeiden ist.

Der Aldehydgehalt des Filtrats ist in allen Fällen, in denen der Rohbranntwein nur ganz geringe Mengen desselben enthält, etwas grösser als der des unfiltrirten Branntweins; aber diese Vermehrung ist eine derartig unwesentliche, dass die Annahme einer ungünstigen chemischen Wirkung der Kohle in diesem Sinne nicht motivirt erscheint und gegenüber der geschmacksverfeinernden Wirkung der Esterbildung nicht in Betracht kommen kann und zwar um so mehr, als die Aldehyde lediglich als intermediäre Glieder zwischen den Alkoholen und den Estern

<sup>10)</sup> Der Gegenversuch, die von der Kohle nach dem Ausdämpfen etwa noch zurückgehaltenen Estermengen nachzuweisen, wird später ausgeführt werden. Der Verf.

auftreten. Dort, wo der Rohbranntwein von vornherein etwas reicher an Aldehyd ist, wie der Branntwein No. 1a, sinkt die Menge des letzteren im Filtrat infolge der Absorption und Oxydation sogar auf 42 Proc. des ursprünglichen Gehalts herab; demnach hat man die aldehydbildende Wirkung der Kohle sehr überschätzt, soweit es sich um unveränderten Aldehyd handelt<sup>11)</sup>.

Der durch das Ausdämpfen der unwirksam gewordenen Kohle erhaltene Branntwein (No. 11 in Tab. II und No. 10 in Tab. III) zeigt dem unfiltrirten Rohbranntwein gegenüber eine geringe Vermehrung der Steighöhe bez. des Fuselwerthes, ist aber in dieser Hinsicht von dem filtrirten Branntwein (No. 3 und 4 Tab. II und No. 11 Tab. III) nur wenig verschieden; in dem Filtrat No. 4 Tab. II ist der auf 100 Th. Alkohol bezogene Fuselwerth (0,628 Vol.-Proc.) sogar etwas grösser als der des durch Ausdämpfen erhaltenen Branntweins No. 11 (= 0,607); nur ist letzterer erheblich reicher an Estern und namentlich an Aldehyd, von welchem der ausgedämpfte Branntwein in der Versuchsreihe II 3 bis 4 mal und in der Reihe III 25 mal mehr enthält als der unfiltrirte Rohbranntwein.

Endlich erschien es noch von Interesse, den in verschiedenen kürzeren Zeitabschnitten bei dem Ausdämpfen der Filter übergelassenen Branntwein einer Untersuchung zu unterziehen, um in die Beschaffenheit des in den einzelnen Perioden übergelassenen Destillats einen noch weiteren Einblick zu gewinnen, als ihn die Fractionen No. 6 bis 10 Tab. II und No. 6 bis 9 Tab. III gestatten. Es wurde deshalb eigens zu dem Zweck der bei dem Ausdämpfen eines Filters der Wolf Schmid'schen Hefe- und Spritfabrik, Riga, erhaltene Branntwein in 10 dem Volumen nach gleichen Fractionen aufgefassen und jede Probe für sich untersucht; der Aldehyd ist hier jedoch nicht ermittelt worden. Die nachstehende Tabelle zeigt das Ergebniss dieser Versuchsreihe.

Vergleicht man den Reinheitsgrad der Branntweinfractionen der vorstehenden Versuchsreihe mit dem der Fractionen No. 6 bis 10 Tab. II und No. 6 bis 9 Tab. III, so lässt sich die Übereinstimmung der Ergebnisse nicht verkennen. Wie bei der Destillation von Rohspiritus, lassen sich auch hier die drei Perioden: Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf unterscheiden; der Vorlauf ist besonders reich an Estern und an Aldehyd, der Mittellauf enthält auf die gleiche Menge von Alkohol die relativ wenigsten Neben-

producte; in dem sehr alkoholarmen Nachlauf ist das Verhältniss zwischen Alkohol und Fusel bez. Nebenproducten das ungünstigste.

Tabelle V. Aus unwirksam gewordener Kohle ausgedämpfter Branntwein.

No. der Fraction	Vol.-Proc. Alkohol des Branntweins	Vermehrung d. Steighöhe bei 30 proc. Branntwein	In 100 Alkohol Fuselwerth in Vol.-Proc.	cc $\frac{1}{10}$ -Normalmenge für freie Säure auf 100 cc Alkohol	cc $\frac{1}{10}$ -Normalmenge für Ester auf 100 cc Alkohol
1	78,44	0,234	0,535	0,67	9,00
2	83,94	0,240	0,540	0,50	14,50
3	79,57	0,278	0,629	0,76	5,56
4	50,47	0,253	0,562	1,00	5,66
5	31,23	0,214	0,472	2,50	3,50
6	10,38	0,077	0,642	2,10	9,08
7	3,28	0,030	0,854	13,16	39,48
8	2,04	0,020	0,911	20,50	
9	1,26	0,017	1,270	nicht ermittelt	nicht ermittelt
10	0,93	0,014	1,430	ermittelt	ermittelt
			0,570 berechnetes Mittel		

In der Praxis der Spritaffination wird der durch Ausdämpfen der Kohle gewonnene Branntwein entweder mit dem Rohbranntwein zusammen verarbeitet oder für sich allein rectificirt, ein Verfahren, welches im Hinblick auf die geringe Fuselmengung, die nur wenig die des Rohbranntweins übertrifft, und auf den grösseren Gehalt an Estern durchaus gerechtfertigt erscheint. Auf je 100 Vol. absoluten Alkohol im Rohbranntwein werden im Betriebe der Versuchsreihe II 7,5 Vol. und in dem der Reihe III 3,4 Vol. Alkohol im ausgedämpften Branntwein erhalten.

Schliesslich darf nicht unerwähnt gelassen werden, dass das Bild, welches man von der Wirkungsweise der Holzkohle bei der Filtration von Branntweinen erhält, so lange kein einigermaassen vollständiges sein kann, als man die nach dem Ausdämpfen der Kohle von der letzteren noch absorbirten und fester gebundenen Stoffe qualitativ und quantitativ nicht kennt. Es ist bereits der Nachweis dafür geliefert worden, dass durch das Ausdämpfen nicht die ganze von der Kohle aufgenommene Estermenge wiedergewonnen wird; diese festere Bindung kann sich auch auf noch andere Bestandtheile des Rohspiritus erstrecken. Sehr wahrscheinlich geht aber in diesem Falle, wie bei den Estern, der Absorption bez. der Bindung die chemische Umwandlung der ursprünglichen Bestandtheile des Rohbranntweins voraus, infolge dessen die chemische Action der Kohle als Vorbedingung für die physikalisch-absorbirende Wirkung derselben erscheinen würde. Die hier noch übrig gebliebene Lücke auszufüllen, behält Verf. für eine spätere Publication sich vor.

<sup>11)</sup> Vergl. das Citat in der Fussnote auf S. 617.

Auch wäre noch der Einfluss festzustellen, den die von dem Rohbranntwein in Berührung mit der Kohle aus dieser etwa aufgenommenen geringen Mengen von Alkalisalzen auf die Genauigkeit der Fuselbestimmungen nach dem Chloroform-Ausschüttelungsverfahren ausüben. Dass diese etwaige Fehlerquelle, welche vermuthlich auf eine Vergrößerung der Steighöhe hinwirken dürfte, indess kaum von Belang sein kann, geht aus den Branntweinen No. 2 bis 5 Tab. III hervor, welche eine um so geringere Steighöhe aufweisen, einen je längeren Weg sie durch die Filter zurückgelegt haben.

Folgerungen für Theorie und Praxis. Aus den bisher gewonnenen Untersuchungsergebnissen lassen sich für die Theorie und die Praxis der Filtration von Branntwein über Holzkohle die folgenden Schlüsse ableiten:

1. Die Kohle wirkt vorwiegend chemisch, indem sie einen kleinen Theil des Äthylalkohols und der Alkohole der Fuselöle durch den von ihr absorbirten Luftsauerstoff zunächst in Aldehyde bez. Ketone und diese in Fettsäuren verwandelt; letztere bilden mit den Alkoholen zum Theil Ester, welche durch ihren Geruch und Geschmack verfeinernd auf das Filtrat wirken und im Wesentlichen das Bouquet des filtrirten Branntweins darstellen, das den unangenehmen Geschmack und Geruch des unverändert in das Filtrat übergegangenen weit grösseren Antheiles der Fuselöle mildert und zum Theil verdeckt.

2. Der Aldehydgehalt des filtrirten Branntweins ist nur unerheblich grösser als der des unfiltrirten, wenn letzterer aldehydarm ist; bei aldehydreicherem Rohbranntwein bewirkt die Filtration eine Verminderung des Aldehydgehalts; es liegt deshalb keine Veranlassung vor, die chemische Wirkung der Filtration der Branntweine über Kohle als eine ungünstige zu bezeichnen; sie ist im Gegentheil infolge der Bildung feiner Geruchs- und Geschmacksstoffe eine durchaus günstige.

3. Der durch das Ausdämpfen der unwirksam gewordenen Kohle erhaltene Branntwein unterscheidet sich von dem ursprünglichen Rohbranntwein nur durch seinen grösseren Gehalt an Estern und Aldehyden, während der Gehalt an Fuselölen annähernd derselbe ist oder nur unwesentlich vermehrt erscheint.

4. Die Kohle wirkt nicht oder nur sehr wenig absorbirend auf die Fuselöle des Rohbranntweins, dagegen mehr auf diejenigen Producte, welche sie selbst durch Oxydation erzeugt hat, also auf Aldehyde und Ester.

5. Aus diesem Grunde kann man nicht, wie üblich, von einer „Entfuselung“ des

Branntweins durch die Kohle sprechen; es handelt sich vielmehr bei der Filtration um eine durch chemische Einwirkung verursachte Geschmacksverbesserung desselben.

6. Es ist zweckwidrig, die Kohle vor der Filtration des Branntweins durch Ausdämpfen zu entlüften<sup>12)</sup>, weil man die Aldehydbildung durch die Kohle überschätzt hat und vor allen Dingen letztere gerade ihres wirksamen Bestandtheiles beraubt. Ganz im Gegensatz dazu dürfte es sich empfehlen, die Kohle nach jedesmaliger Regeneration, insbesondere mit überhitztem Wasserdampf, actionsfähiger zu machen, indem man einen Strom trockener Luft durch sie hindurchführt.

7. Da man erwarten darf, dass die Oxydationsvorgänge bez. die Esterbildung bei erhöhter Temperatur energischer verlaufen, wäre die Filtration des Branntweins innerhalb höherer Temperaturgrenzen zu versuchen.

8. Bei der auf die Filtration folgenden Rectification des Branntweins werden die bei der ersteren entstandenen Bouquetstoffe bis auf ganz geringe Reste, nicht zum Vortheil des des Products, wieder ausgeschieden und gehen theils in den Vorlauf, theils in das Fuselöl über. Wenn man den filtrirten und rectificirten Spirit (Feinsprit) in Form von Branntwein einer zweiten Filtration über Kohle unterzieht, wie dies für die Herstellung der feinsten Schnäpse häufig üblich ist, so beruht die erzielte Verfeinerung des Geschmacks derselben wiederum auf Esterbildung, also auf einer chemischen Thätigkeit der Kohle, da hier die absorbirende gegenstandslos ist. Da sich die Esterbildung in diesem Falle um so mehr auf den Äthylalkohol beschränkt, je besser rectificirt die Sprite sind, aber auch die höheren Alkohole (Fuselöle) des Rohspiritus an der Bouquetbildung sich betheiligen, so würden durch eine zweite Filtration der sogen. Secundasprite, welche noch geringe Fuselreste enthalten, Geschmacksnancen sich erreichen lassen, die der reinste Feinsprit zu liefern nicht im Stande ist. Es dürfte überhaupt fraglich sein, ob es in Rücksicht auf den feinen Geschmack des Products rathsam ist, in den Fällen, wo eine zweite Filtration des Branntweins beabsichtigt wird, zu dem Zweck den reinsten, von höheren Alkoholen völlig freien Spirit zu verwenden. Dass es sich hier nur um ganz minimale Mengen dieser Alkohole handeln kann, bedarf kaum einer besonderen

<sup>12)</sup> Vergl. die Mittheilung Maercker's über das bez. Verfahren in der Eisenmann'schen Spiritfabrik zu Berlin im „Handb. d. Spiritfabr.“ VII. Aufl. S. 674. Es ist übrigens kaum anzunehmen, dass nach demselben überhaupt noch gearbeitet wird.

Betonung. Auch könnte die erste Filtration, da der Zweck derselben, einen Theil der Fuselöle abzuscheiden, in nennenswerthem Grade nicht erreicht wird, und die entstandenen Ester nur zum kleinsten Theil in den Sprit übergehen, ganz wegfallen und durch eine auf die Rectification folgende Filtration ersetzt werden, was in Russland zum Theil auch geschieht.

9. Wie für das Bier, gibt es für die Qualität der rectificirten und darauf über Kohle filtrirten Sprite bez. Branntweine keinen objectiven Maassstab; nur der subjective des Geschmacks entscheidet. Der bestrectificirte Sprit, als Branntwein über Kohle filtrirt, kann nach dem Röse'schen Verfahren eine Steighöhe ergeben, die ihn als Rohspiritus qualificirt, trotz der unverkennbaren Verfeinerung des Geschmacks.

10. Es ist aussichtslos, die feinsten Spritsorten nur durch Rectification des Rohspiritus erzeugen zu wollen, weil hier die Bildung der Bouquetstoffe ausgeschlossen ist; es müsste denn sein, dass der Rohspiritus bereits Ester enthält.

11. Von der Beobachtung ausgehend, dass der rectificirte und zum zweiten Mal über Kohle filtrirte Branntwein ganz geringe Mengen Aldehyd und Alkalicarbonat enthält, hat man dies für die wesentliche Wirkung der Filtration gehalten und daran den Vorschlag geknüpft, die feinsten Branntweinsorten aus bestem Feinsprit unter Zusatz entsprechender Mengen der beiden Stoffe herzustellen. Dass es sich hier nur um einen Vorgang secundärer Natur handelt und der Vorschlag zu keinem brauchbaren Resultat führen kann, bedarf keiner weiteren Erörterung.

Verf. entledigt sich schliesslich einer angenehmen Pflicht, wenn er den Herren Fabrikbesitzern, die ihm das Material für die Untersuchung zur Verfügung stellten, und insbesondere Herrn Ingenieur N. Minuth, Riga, für die freundliche Unterstützung an dieser Stelle seinen Dank abstattet.

### Zur Frage der Stellenvermittlung für Chemiker.

Von  
Gustav Rauter.

Da seit der vor Kurzem in Darmstadt abgehaltenen Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker die Frage der Stellenvermittlung in den Bezirksvereinen jedenfalls lebhafter besprochen werden wird,

so dürfte es wohl auch hier am Orte sein, Einiges darüber zu sagen. Drei Gruppen von Betheiligten sind mit dieser Angelegenheit verbunden, nämlich erstens die, welche Stellen zu vergeben haben, zweitens die, welche solche suchen, und drittens der Verein als solcher, der seinen Mitgliedern dadurch dienen will, dass er diese Angelegenheit zu aller Zufriedenheit ordnet.

Bis jetzt geschieht die Stellenvermittlung für Chemiker auf drei Wegen, nämlich erstens auf dem der persönlichen Bekanntschaft und Empfehlung, was ja nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen Platz greifen kann, zweitens durch das Erlassen einer Anzeige in Fachblättern, und drittens dadurch, dass der Stellensuchende seine Bewerbung an beliebige Fabriken einreicht, von denen er annimmt, dass sie für ihn Verwendung haben könnten. Letzteres ist ein sehr unsicheres Verfahren, da ja die Betreffenden meist gar nicht wissen, ob in jenen Fabriken auch wirklich Stellen zu besetzen sind, und inwiefern gerade sie dafür passen. Ausserdem werden mit derartigen Angeboten nur einige wenige, allgemein bekannte Firmen überschüttet, bei denen dann diese Anerbietungen in gar keinem Verhältniss zu den zu besetzenden Stellen stehen.

Als wirklich taugliches Mittel der Stellenvermittlung scheint also nur der Weg der Anzeigen in Fachblättern übrig zu bleiben und allen Betheiligten ja auch gleichmässig Erfolg zu versprechen. Wenn hierbei allseitig so verfahren würde, wie es zu wünschen ist, so wäre dieser Weg ja auch gut, aber das ist nun leider nicht der Fall, vielmehr ist hier eine reichlich fliessende Quelle für unlautere Machenschaften. Es wünscht z. B. jemand zu wissen, wo noch irgend ein Artikel dargestellt wird, den er gern aufnehmen möchte: schnell setzt er eine Anzeige ein, dass ein Chemiker gesucht wird, der das und das bereits mit Erfolg dargestellt hat. Oder es sucht jemand einem Angestellten, dem er vielleicht misstraut, etwas am Zeuge zu flicken: er erlässt eine Anzeige, ein Chemiker wird gesucht, der diese und jene Eigenschaften haben muss. Es braucht dies noch durchaus keine Verleitung zu unehrlichem Handeln zu sein, sondern es können ruhig solche Kenntnisse verlangt werden, in deren Verwerthung der Betreffende nicht gebunden ist; die Thatsache allein, dass man sich überhaupt auf eine andere Stelle gemeldet hat, kann oftmals schon Anlass zu Zerwürfnissen geben. Es kann auch vorkommen, dass Zeitungsexpeditionen Anzeigen eigener Erfindung einrücken, um auf diese Weise ihrem Blatte eine weitere