

Philologen und Historiker die auf naturwissenschaftlichem Wege nun zum zweiten Male gefundenen Tatsachen nun nicht länger ignorieren werden!

Die ausführliche Arbeit wird nach Abschluß aller Untersuchungen anderweitig erscheinen.

[A. 114.]

## Untersuchungen zur Holzverkohlung.

Von PETER KLASON, GUST. V. HEIDENSTAM und

EVERT NORLIN.

(Eingeg. d. 11./4. 1910.)

### II. Die trockene Destillation des Holzes von

#### Kiefer, Fichte, Birke und Buche.

Diese Untersuchung ist in derselben Weise wie bei der trockenen Destillation der verschiedenen Cellulosearten im ersten Teil unserer Arbeit<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die Verkohlungen sind in derselben Apparatur gemacht und die erhaltenen Produkte sind auch nach denselben Methoden analysiert worden.

Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle I (s. S. 1253) zusammengestellt. Zuerst ist der Gehalt des Verkohlungsmaterials an Wasser, Asche und organischer Substanz angegeben, dann die Zusammensetzung des Rohmaterials, der Holzkohle, der organischen Substanz im Natriumacetat und des Teers. In der dritten Abteilung der Tabelle sind die Verkohlungsprodukte sowohl als deren Elementarbestandteile: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Prozenten von dem Verkohlungsmateriale angegeben.

Die Tabelle II enthält die direkt bestimmten Wärmewerte und die Zusammensetzung des Gases in Volumenprozenten.

Tabelle II.

Produkte	Kiefernholz Cal.	Fichtenholz Cal.	Birkenholz Cal.	Buchenholz Cal.
Verkohlungsmaterial	5070	4910	4910	4790
Holzkohle . . . .	7685	7695	7680	7555
Anorgan. Substanz in NaOCOCH <sub>3</sub> .	3960	4275	3395	3680
Teer . . . . .	7405	7125	7080	6395
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
CO <sub>2</sub> . . . . .	56,37	56,50	58,67	56,97
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	2,00	1,72	1,75	1,63
CO . . . . .	32,64	32,55	30,77	34,68
CH <sub>4</sub> . . . . .	8,99	9,23	8,81	6,72

Die Verteilung des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Produkte der trockenen Destillation in Gew.-% vom Kohlenstoffgehalte des Holzes ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

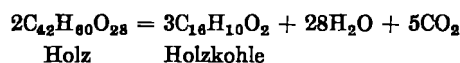
	Kiefernholz	Fichtenholz	Birkenholz	Buchenholz
Holzkohle . . . .	61,3	62,1	53,5	59,0
Teerstoffe . . . .	24,1	19,9	19,2	17,1

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 1205 (1909).

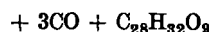
	Kiefernholz	Fichtenholz	Birkenholz	Buchenholz
Summen der Holzkohlen und Teerstoffe . . . .	85,4	82,0	72,7	76,1
Essigsäure . . . .	3,4	2,5	5,8	5,0
Kohlensäure . . . .	5,4	5,6	5,6	6,1
Kohlenoxyd . . . .	3,1	3,2	2,9	3,7
Übrige Stoffe . . . .	2,7	6,7	13,0	9,1

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, verteilt sich der Kohlenstoff im Holze auf die verschiedenen Destillationsprodukte ziemlich gleich bei Kiefer und Fichte, während die Birke davon sehr bedeutend abweicht, indem deren Holzkohle nur 53,5% gegen 62% bei Kiefer und Fichte annimmt. Die Buche nimmt eine Zwischenstellung ein.

Der Verlauf der Verkohlung des Holzes kann approximativ durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Holz                      Holzkohle



Übrige Produkte,

wie die folgende Tabelle III zeigt:

Tabelle III.

Produkte	Berechnete Prozentgehalte	Erhaltene Prozentgehalte von			
		Kiefer	Fichte	Birke	Buche
Holzkohle . . . .	34,8	37,83	37,81	31,80	34,97
Wasser . . . . .	24,9	22,27	25,70	27,81	26,58
Kohlensäure . . . .	10,9	10,13	10,30	9,96	10,90
Kohlenoxyd . . . .	4,1	3,74	3,78	3,92	4,22
Übrige Produkte . .	25,3	26,03	22,41	27,11	23,33

Die Zusammensetzung der Holzkohle gibt:

Tabelle IV.

Ursprung	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Ausbeute von trockener aschefreier Substanz.
Kiefer . . . . .	82,5	4,0	13,5	37,83
Fichte . . . . .	82,5	4,1	13,4	37,81
Birke . . . . .	82,2	3,8	14,0	31,80
Buche . . . . .	82,1	4,1	13,8	34,97
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	82,1	4,2	13,7	—

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, haben die Holzkohlen von den verschiedenen Holzarten eine beinahe konstante Zusammensetzung entsprechend der Formel C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Dagegen ist die Holzkohlenausbeute niedriger bei Birken- und Buchenholz. Calorienzahl der verschiedenen Arten von Holzkohlen sind die folgenden:

Kiefer	Fichte	Birke	Buche
7685	7695	7680	7555

Tabelle I.

	Produkte	Kiefernholz				Fichtenholz				Birkenholz				Buchenholz			
		%	C	H	O + N	%	C	H	O + N	%	C	H	O + N	%	C	H	O + N
Zusammen- setzung des Verkohlungs- materials.	Wasser . . . . .	7,52	—	—	—	9,27	—	—	—	8,79	—	—	—	7,11	—	—	—
	Asche . . . . .	0,21	—	—	—	0,22	—	—	—	0,38	—	—	—	0,43	—	—	—
	Organische Substanz	92,27	—	—	—	90,51	—	—	—	90,83	—	—	—	92,46	—	—	—
Elementar- Zusammen- setzung.	Verkohlungs- material	—	50,9	6,1	43,0	—	50,2	6,1	43,7	—	48,9	6,1	45,0	—	48,7	5,9	45,4
	Holzkohle . . .	—	82,5	4,0	13,5	—	82,5	4,1	13,4	—	82,2	3,8	14,0	—	82,1	4,1	13,8
	Organ. Substanz in NaOCCOCH <sub>3</sub>	—	52,1	5,7	42,2	—	59,7	5,9	34,4	—	51,7	6,0	42,3	—	56,4	5,1	38,5
	Teer . . . . .	—	68,4	6,9	24,7	—	66,1	7,2	26,7	—	65,2	7,0	27,8	—	61,8	6,5	31,7
Gewichts- procente der Verkohlungs- produkte und deren Elementar- bestandteile.	Holzkohle . . .	37,83	31,20	1,52	5,11	37,81	31,19	1,55	5,07	31,80	26,14	1,21	4,45	34,97	28,71	1,43	4,83
	Gase CO <sub>2</sub> . . .	10,13	2,76	—	7,37	10,30	2,81	—	7,49	9,96	2,72	—	7,24	10,90	2,97	—	7,93
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	0,23	0,20	0,03	—	0,20	0,17	0,03	—	0,19	0,16	0,03	—	0,20	0,17	0,03	—
	CO . . . . .	3,74	1,60	—	2,14	3,76	1,62	—	2,14	3,32	1,42	—	1,90	4,22	1,81	—	2,41
	CH <sub>4</sub> . . . . .	0,59	0,44	0,15	—	0,62	0,47	0,15	—	0,54	0,41	0,13	—	0,47	0,35	0,12	—
	Methylalkohol .	0,88	0,33	0,11	0,44	0,96	0,36	0,12	0,48	1,60	0,60	0,20	0,80	2,07	0,78	0,26	1,03
	Aceton . . . . .	0,18	0,11	0,02	0,05	0,20	0,12	0,02	0,06	0,19	0,12	0,02	0,05	0,20	0,12	0,02	0,06
	Methylacetat . .	0,01	0,005	0,001	0,004	0,02	0,01	0,002	0,008	0,02	0,01	0,002	0,008	0,03	0,015	0,003	0,012
	Essigsäure . . .	3,50	1,75	0,35	1,40	3,19	1,27	0,22	1,70	7,08	2,83	0,47	3,78	6,04	2,42	0,40	3,22
	Organ. Substanz in NaOCCOCH <sub>3</sub>	8,03	4,18	0,46	3,39	7,75	4,64	0,46	2,65	8,15	4,21	0,49	3,45	5,89	3,32	0,30	2,27
	Teer . . . . .	11,79	8,06	0,82	2,91	8,08	5,34	0,58	2,16	7,93	5,17	0,56	2,20	8,11	5,01	0,53	2,57
	Wasser . . . . .	12,27	—	2,48	19,79	25,70	—	2,86	22,84	27,81	—	3,09	24,72	26,58	—	2,95	23,63
	Verlust . . . . .	0,82	—	—	—	1,41	—	—	—	1,41	—	—	—	0,32	—	—	—
		100,00	50,635	5,941	42,604	100,00	48,00	5,992	44,598	100,00	43,790	6,202	48,598	100,00	45,675	6,043	47,962

Die Tabelle V zeigt die Ausbeute von Essigsäure, Methylalkohol und Aceton bei den vier Holzarten:

Tabelle V.

Produkte	Gewichtsprocente von			
	Kiefer	Fichte	Birke	Buche
Essigsäure . . . . .	3,50	3,19	7,08	6,04
Methylalkohol . . . .	0,88	0,96	1,60	2,07
Aceton . . . . .	0,18	0,20	0,19	0,20

Während die Acetonausbeute sich konstant hält, geben Birke und Buche etwa zweimal soviel Essigsäure und Methylalkohol als Kiefer und Fichte.

### Graphische Darstellungen.

Ähnlich wie bei den Celluloseverkohlungen sind Diagramme über den Verlauf der trockenen Destillation der verschiedenen Holzarten gemacht. Diese umfassen:

Tafel I, Fig. 1 Verkohlung des Kiefernholzes

„ I, „ 2 „ „ Fichtenholzes

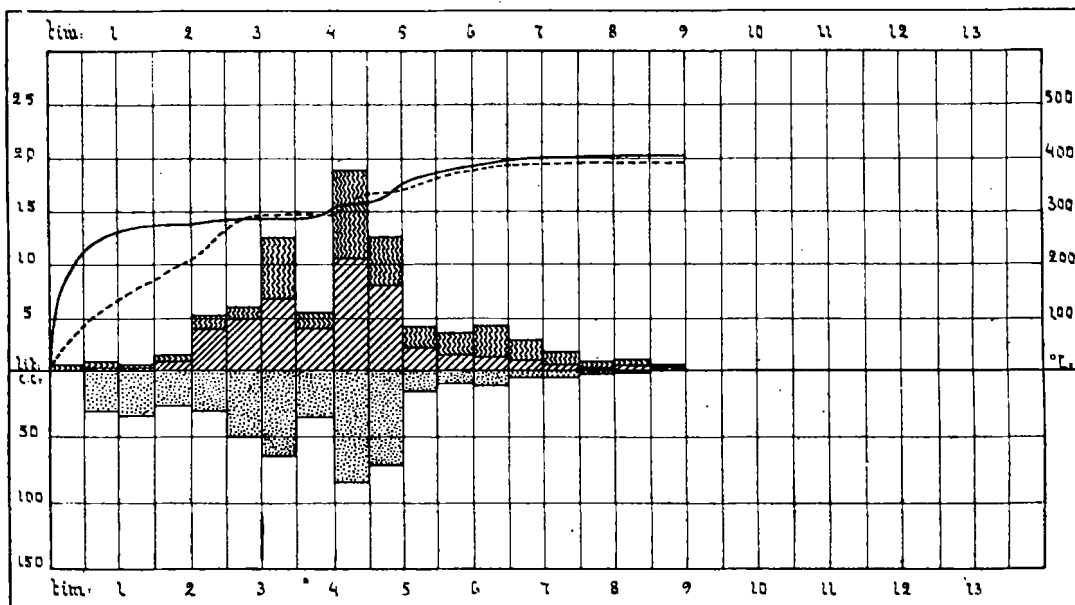


Fig. 1. Kiefernholz.

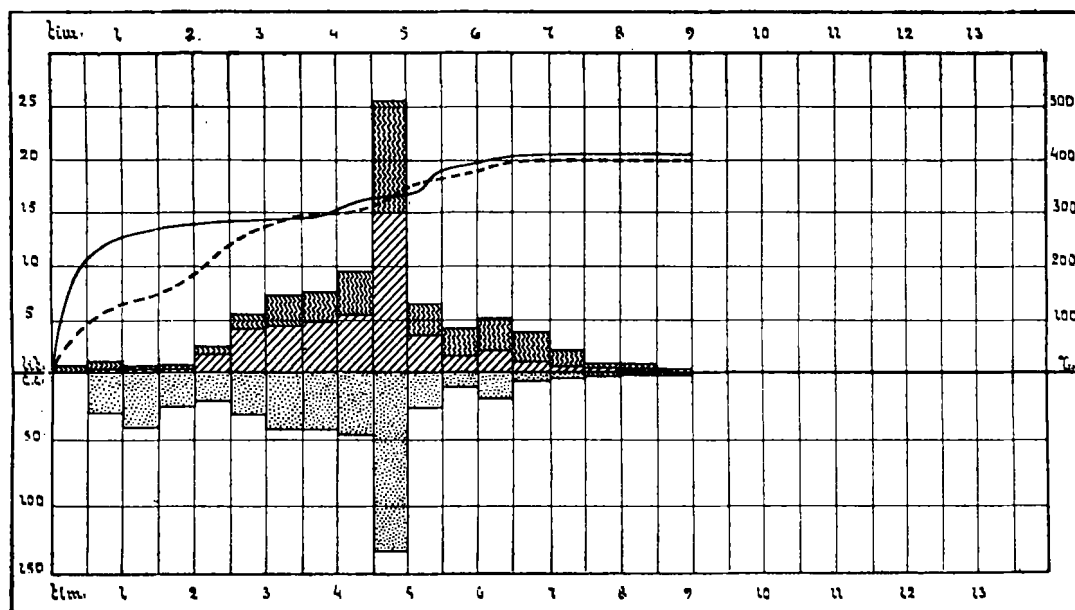


Fig. 2. Fichtenholz.

Tafel II, Fig. 1 Verkohlung des Birkenholzes  
„ II, „ 2 „ „ „ Buchenholzes

Die ausgezogenen Kurven zeigen die Temperatur außerhalb der Retorte, die gestrichelten die im Zentrum der Retorte herrschende. Die wellen-gestrichelten Rechtecke entsprechen den Volumen-mengen der brennbaren Gase, die in allen halben Stunden erhalten sind, die schief gestrichelten bedeuten Kohlensäure, und die punktierten Destillat.

Der Verlauf der Verkohlungen ist einiger-maßen von dem Regulieren der Temperatur außer-halb der Retorte abhängig. Wenn die Tempe-

ratur schnell gesteigert wird, erhält man eine einzige Verkohlungsreaktion. Wird dagegen lang-sam gesteigert, entstehen mehrere schwächere Reaktionen, was darauf beruht, daß in letzterem Falle die in der Retorte freigemachte Wärme weg-geleitet wird, wodurch die Reaktionsgeschwindig-keit nicht soviel beschleunigt wird. Die vier Holzarten zeigen nicht so sehr verschiedene Ver-kohlungsdiagramme, sie können aber in der folgen-den Serie nach abnehmender Verkohlungsreaktion eingereiht werden: Buchen-, Birken-, Kiefern- und Fichtenholz.

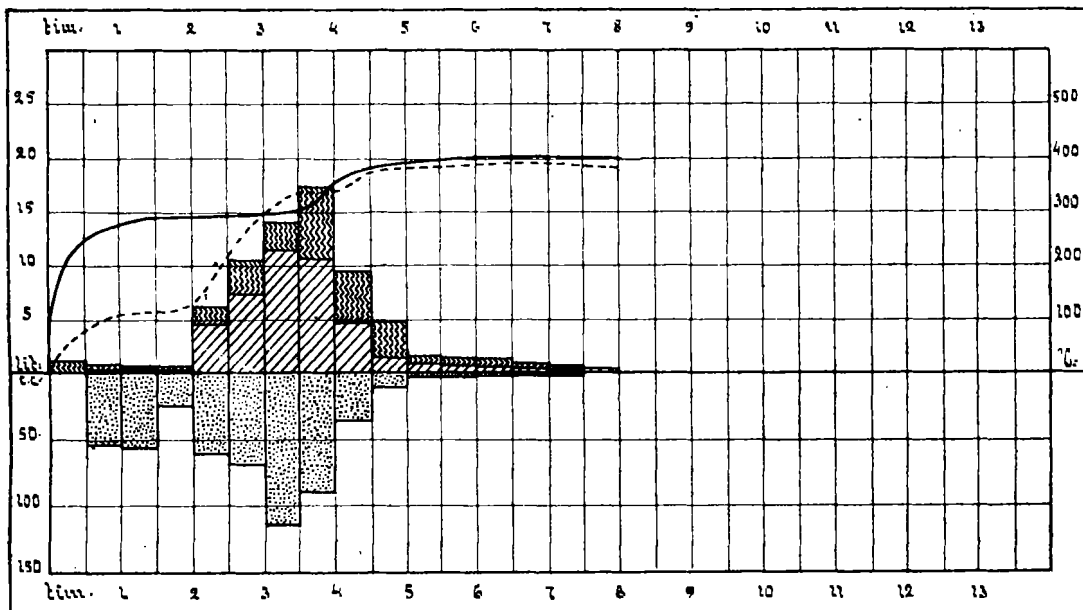


Fig. 1. Birkenholz.

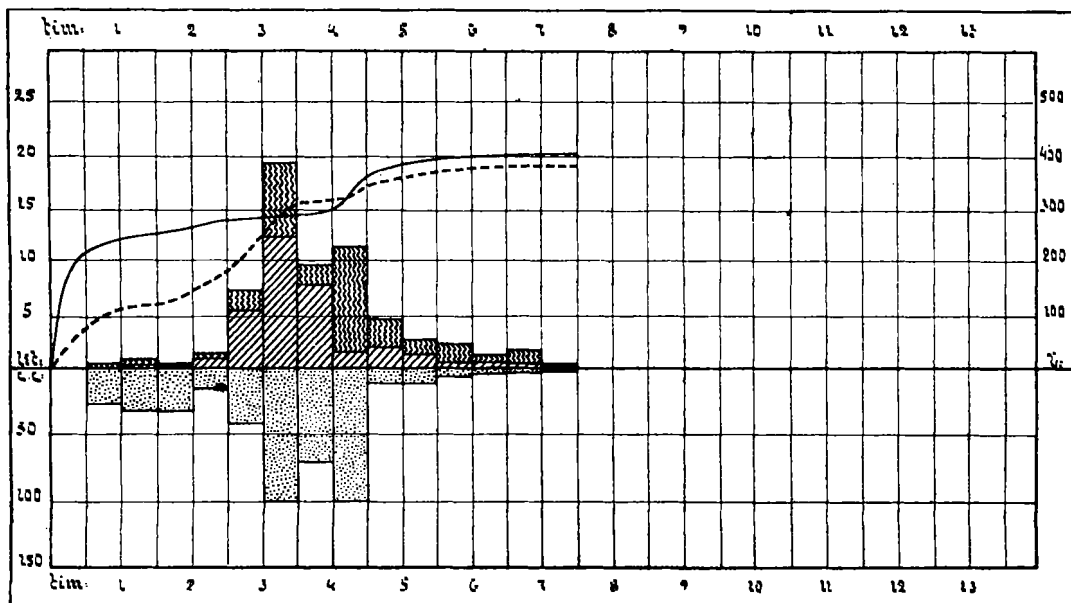


Fig. 2. Buchenholz.

## Thermochemische Resultate.

In derselben Weise wie im ersten Teil dieser Untersuchung ist aus der Zusammensetzung und den Wärmewerten des Verkohlungsmaterials und der erhaltenen Verkohlungsprodukte die Größe der freigemachten Wärme berechnet worden. Eine Zusammenstellung von den Resultaten geben Tabelle VI und VII.

Tabelle VI.

	Kiefer	Fichte	Birke	Buche
	Calorien oder %			
Wärmewert des Holzes	5070	4910	4910	4790
Aufgenommene Wärme des Holzes . . . . .	93,3	93,3	93,3	93,3
Wärmewert der Produkte . . . . .	4605,6	4547,2	4470,4	4322,5
Aufgenommene Wärme der Produkte . . . . .	241,1	233,0	243,6	245,3
Freigemachte Wärme	316,6	223,1	289,3	315,5
Desgleichen in % vom Wärmewert des Holzes . . . . .	6,3	4,6	5,9	6,6
Wärmewert der Gase	195,2	195,9	173,7	187,6
Desgleichen in % vom Wärmewert des Holzes . . . . .	3,9	4,0	3,5	3,9

Die bei der Verkohlungstemperatur 275° freigemachte Wärme wird erhalten, wenn von der Summe des Wärmewertes und der (während 275—20°) aufgenommenen Wärme des Verkohlungsmaterials die Summe der Wärmewerte und der aufgenommenen Wärme (bei demselben Temperaturintervalle) der Produkte gezogen wird.

## Übersicht über die thermochemischen Resultate.

Tabelle VII.

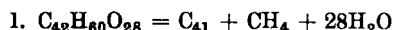
Verkohlungsmaterial	Verbrennungswärme des Holzes oder d. Cellulose	Verbrennungswärme der Produkte	Aufgenommene Wärme der Produkte	Freigemachte Wärme cal.	Prozent der freigemachten Wärme
Baumwolle . . . .	4188	3840,9	288,1	152,3	3,6
Kiefernholz . . .	5070	4605,6	241,1	316,6	6,3
Kiefernholzcellulose	4170	3854,6	280,1	158,6	3,8
Fichtenholz . . . .	4910	4547,2	233,0	223,3	4,6
Fichtenholzcellulose	4300	3896,8	282,9	233,6	5,4
Birkenholz . . . .	4910	4470,4	243,6	289,3	5,9
Birkenholzcellulose	4550	4135,3	278,2	239,8	5,3
Buchenholz . . .	4790	4322,5	245,3	315,5	6,6
Buchenholzcellulose	4350	3902,5	281,7	279,1	6,4

Die aufgenommene Wärme der verschiedenen Holzarten ist zu 93,3 berechnet.

Die Tabelle zeigt, daß die Wärmefreimachung etwas größer bei Holz als bei der entsprechenden Cellulose ist. Fichte ist eine Ausnahme dieser Regel.

## Theoretische Berechnung des thermischen Verlaufes.

Wenn das Holz in geschlossenem Raume bei etwa 275° erhitzt wird, so vollzieht sich eine trockene Destillation, die als eine nicht vollendete Reaktion nach der folgenden Gleichung betrachtet werden kann:



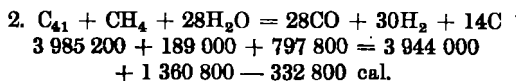
oder thermochemisch

$$4\,972\,000 = 3\,985\,200 + 189\,000 + 797\,800 \text{ cal.}$$

freigemachte Wärme.

Bei diesem Prozesse werden also 797 800 cal. oder 16% von dem Wärmewert des Holzes frei.

Denkt man sich dann die Temperatur bis etwa 1000° gesteigert, so entsteht ein neuer Reaktionsverlauf nach der Gleichung



Die Reaktion ist also in diesem Falle endothermisch, indem von außen 332 800 cal. oder etwa 8,7% des Wärmewertes des Holzes zugeführt werden müssen.

Zu bemerken ist, daß bei diesen Berechnungen die aufgenommene Wärme des Verkohlungsmaterials und der Produkte bei den Temperatursteigerungen (20—275°) und (20—1000°) nicht mitgenommen sind, weil die Berechnung derselben besonders im letzten Falle sehr unsicher wird, und die Resultate davon auch nicht sehr beeinflusst werden. Die Differenzen werden kleiner, verändern aber nicht ihre Vorzeichen.

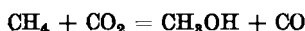
Weil nun die trockene Destillation des Holzes, wenn sie sich in Öfen oder Retorten durch Wärme von außen vollzieht, immer hauptsächlich denselben Verlauf wie bei diesem hier angeführten Versuche hat, da die Temperatur und die erhaltene Kohle dieselben sind, muß also die trockene Destillation des Holzes in der Wirklichkeit immer einen exothermischen Verlauf haben, wenn auch durch lokale Überhitzungen ein gleichzeitiger Reaktionsverlauf nach Gleichung 2 die freigemachte Wärme vermindern kann.

Hieraus kann also das generelle Gesetz deduziert werden, daß die trockene Destillation der Cellulose und des Holzes umso mehr exothermisch wird, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie sich vollzieht, und umgekehrt, daß sie bei einer Temperatur von etwa 1000° hauptsächlich durch sekundäre Reaktionen endothermisch wird. Die Destillationsprodukte enthalten selbstverständlich weniger latente Energie bei niedrigen als bei hohen Temperaturen. Dies gilt speziell für die Gase, welche weniger von der Energie des Holzes aufnehmen bei niedrigen Temperaturen der Verkohlung als bei höheren.

Wir wollen auch darauf aufmerksam machen, daß die Theorie durch die Experimente bestätigt wird, indem die trockene Destillation des Holzes ein wenig mehr exothermisch ist als die der Cellulose, was sowohl aus den berechneten freigemachten Wärmewerten als auch aus dem Verlauf der Verkohlung gemäß den graphischen Darstellungen hervorgeht.

In dem „Journal für praktische Chemie“ 1909 haben G. Büttner und H. Wislicenius eine Abhandlung: „Versuche zur trockenen Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf“, publiziert. Leider haben die Verff. darin unsere Untersuchungen unrichtig zitiert, zufolge des gänzlich fehlerhaften Referates in Chem.-Ztg. 1908, S. 258. Wir müssen bedauern, daß die Verff. ihre Kenntnis unserer Abhandlungen nur aus diesem Referat geholt haben.

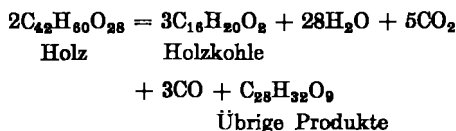
Die Abhandlung von G. Büttner und H. Wislicenius enthält im analytischen Teil viel von Interesse. Speziell sind die Bestimmungen von reduzierender Substanz und deren Oxydation zu Essigsäure mit Wasserstoffsperoxyd theoretisch sehr bemerkenswert, wenn diese Reaktion auch nie eine technische Bedeutung haben wird. Dagegen finden wir die Kleinversuche ziemlich wertlos, denn eine Verkohlungsmenge von nur 25–80 g und die Möglichkeit zu Überhitzungen durch Verwendung des elektrischen Ofens machen die erhaltenen Resultate sehr unsicher, und wie auch die Nachprüfung im Großen erwies, ohne Bedeutung für die Technik. Weiter finden wir die Erklärung zur Bildung des Methylalkohols gemäß der Gleichung



gänzlich unbegründet. Warum wird nicht Methylalkohol bei der Verkohlung der Cellulose gebildet? Die Mengen von erzeugter Kohlensäure und Methan sind dabei ebenso groß wie bei der Verkohlung des Holzes. Methylalkohol entsteht zweifellos durch Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins. Diese Verseifung wird bei der Verkohlung durch den Wasserdampf verursacht. Eine Bestätigung dieser Theorie ist die Wahrnehmung, daß Methylalkohol bei der Fabrikation von Sulfat- und Sulfatcellulose gebildet wird. Sulfitsäure und Alkali verseifen hierbei die Methoxylverbindungen bei ziemlich niedriger Temperatur (150–200°). Siehe „Gerüche der Sulfatzellstoffabriken Nr. 92, 93, 94 der Papier-Ztg. 1908.“

#### Zusammenfassung.

1. Die Verkohlung des Holzes bei einer Maximaltemperatur von 400° ist hauptsächlich eine Reaktion nach der folgenden Gleichung:



2. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von der Temperatur abhängig. Die Verkohlung fängt bei etwa 270° an und geht gegen 300° mit großer Schnelligkeit.

3. Die trockene Destillation des Holzes bei dieser Temperatur hat einen exothermischen Verlauf. Die Reaktionswärme beträgt etwa 6% der Verbrennungswärme des Holzes.

4. Die trockene Destillation des Holzes ist ein wenig mehr exothermisch als die der Cellulose. Die freigemachte Wärme ist im ersten Falle im Mittel 10% größer als im letzteren.

5. Methylalkohol wird nur aus den Methoxyl-

gruppen des Lignins im Holze gebildet, und Birke und Buche geben davon etwa zweimal soviel als Kiefer und Fichte.

6. Essigsäure wird sowohl aus der Cellulose des Holzes als von dem Lignin gebildet. Birke und Buche geben etwa zweimal soviel Essigsäure als Kiefer und Fichte.

7. Die brennbaren Gase besitzen eine Verbrennungswärme, die etwa 3,8% von derjenigen des Holzes beträgt. Mit einer Maximaltemperatur von 400° werden kein Wasserstoff und keine aromatischen Kohlenwasserstoffe gebildet.

8. Die Ofenholzkohle mit der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$  kann als das Produkt der exothermischen Verkohlung des Holzes definiert werden. [A. 78.]

### Zur Wertbestimmung von saurem Ammoniumfluorid.

Von ERNST DEUSSEN.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 4./5. 1910.)

Das saure Ammoniumfluorid findet bekanntlich bei der Reinigung von Schläuchen für Brauereizwecke Verwendung. Eine Wertbestimmung dieses Salzes hat J. Brand<sup>1)</sup> veröffentlicht. Um den Gehalt an HF festzustellen, titriert er dasselbe in der Kälte mit  $\frac{1}{5}$ -n. Barytlauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Es werden hierbei gut übereinstimmende Werte erhalten, nur fielen sie durchwegs niedriger aus, als es die Theorie verlangt. Das Ammoniak des Fluorammoniums treibt er durch Kochen mit Natronlauge aus und fängt es in  $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure auf. Er stellte noch fest, daß das Ammoniumbifluorid sowohl in fester Form wie in wässriger Lösung Flußsäure abgibt.

Daß die Titration von Ammoniumbifluorid in der Kälte mit Baryt zu niedrige Werte liefert sowohl bei Benutzung von Lackmus als von Phenolphthalein, davon konnte ich mich durch angestellte Versuche überzeugen. Fluor im Ammoniumfluorid und -bifluorid nach dem Lenz-Deussen Verfahren<sup>2)</sup> zu bestimmen, würde die sichersten und genauesten Werte geben, wäre aber für die Praxis wohl zu umständlich.

Im folgenden wird eine Wertbestimmungsmethode beschrieben, welche bei genauer Buchführung sichere Werte liefert und sich für praktische Zwecke als brauchbar erweisen wird. Die Versuche wurden mit technisch reinem Ammoniumbifluorid angestellt, wie es vom Montanawerk bei Strehla a. E. in Form von großen Tabletten in den Handel gebracht wird. Das Salz enthielt neben Spuren von Bleifluorid einige Zehntel Sulfat. Da man bei den quantitativen Bestimmungen von Ammoniumbifluorid wegen der leichten Veränderlichkeit desselben auf Schwierigkeiten stößt, schien mir das in Tablettenform gepreßte Salz am zweckdienlichsten zu sein. Schließlich war es für mich nicht ohne Interesse zu prüfen, inwieweit das Am-

<sup>1)</sup> Z. ges. Brauwesen 1904, 114.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 1907, 1145.