

Tabelle III.

Substanz	Einwage	Verseift mit $\frac{1}{10}$ KOH ccm	Dauer der Verseifung	$\frac{1}{10}$ alkohol. Essigsäure ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Mit $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	VZ gefunden	VZ direkt titriert
Montansäure-äthylester . . .	1,0851	60,6	4 Stdn.	60,64	200	50	29,49	122,0	123,0

Tabelle IV.

Substanz	Einwage	Verseift mit $\frac{1}{10}$ alkohol. KOH ccm	Benzol ccm	Dauer der Verseifung	$\frac{1}{10}$ alkohol. Essigsäure ccm	Aufgefüllt auf ccm	Davon titriert ccm	Mit $\frac{1}{50}$ Lauge ccm	VZ gefunden	VZ direkt titriert
Bienenwachs . . . . .	0,8123	38,28	20	3 Stdn.	42,88	200	100	45,58	94,3	94,2
„ . . . . .	1,2293	58,0	20	3 „	59,60	200	50	27,94	95,0	
Montanwachs . . . . .	3,5945	106,0	30	3 „	108,0	250	50	50,87	76,4	76,8
„ . . . . .	1,6947	58,58	25	2 $\frac{1}{2}$ „	59,0	150	50	38,60	75,4	
„ . . . . .	1,4829	50,5	25	4 „	60,64	150	50	50,09	75,5	

II. a) Bestimmung der VZ für Materialien, die in Alkohol leicht löslich sind und kein Harz enthalten. Diese Methode entspricht der SZ-Bestimmung unter Ia.

1—1,5 g Substanz werden im 200 ccm Maßkolben mit mindestens 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Kalilauge versetzt und 3—4 Stunden am Rückflußkühler verseift. Dann fügt man etwas mehr als der angewandten Menge Alkali entspricht an  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Essigsäure hinzu. Durch nachfolgenden Zusatz von alkoholischer Calciumchloridlösung wird das fettsaure Natron in das Kalksalz übergeführt. Nach kurzem gelinden Kochen kühlt man ab und füllt mit neutral.  $H_2O$  bis zur Marke des Maßkolbens auf. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie bei der SZ-Bestimmung unter I. a):

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$VZ = \frac{(p - q + r/5 \cdot b) \cdot 5,62}{a}$$

Es bedeutet:

- a = Einwage.
- b = das Verhältnis des Maßkolbenvolumens zum Volumen des abfiltrierten aliquoten Teiles.
- p = die zur Verseifung angesetzte Menge  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH in ccm.
- q = hinzugefügte Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Essigsäure.
- r = zum Zurücktitrieren verbrauchte Anzahl ccm  $\frac{1}{50}$ -n. wässriger Lauge.

b) Bestimmung der VZ für Materialien, die in Alkohol schwer löslich sind oder Harz enthalten.

Hierfür sind die gleichen Abänderungen erforderlich wie bei der SZ-Bestimmung dieser Stoffe. Es empfiehlt sich, mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  alkohol. KOH unter Zusatz von Benzol bis zur klaren Lösung 3—4 Stunden zu verseifen. Nach Zugabe von Essigsäure und  $CaCl_2$ -Lösung wie unter

II. a) wird abgekühlt und mit Alkohol aufgefüllt. Der vom Niederschlag abfiltrierte aliquote Teil wird wie unter I. b) II. b) im Erlenmeyer mit reichlicher Menge  $H_2O$  versetzt und heiß nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols mit  $\frac{1}{50}$  Lauge titriert.

Die Menge der zum Verseifen nötigen  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH, sowie die Dauer der Verseifung hängen von der Natur der zu behandelnden Substanz ab. Im allgemeinen dürfte jedoch nach unseren Erfahrungen für eine Einwage von 1—1,5 g 50 ccm KOH und eine Verseifungsdauer von 3—4 Stunden genügen.

Die Bestimmungsmethode von Salvaterra<sup>5)</sup> für die VZ von Montanwachs, bei der ähnlich die Fettsäure in ihr unlösliches Barytsalz umgewandelt wird, vollzieht sich im Unterschied zur unsrigen in alkalischer Lösung. Salvaterra schreibt dabei selbst die Titration einer Blindprobe vor, auch arbeitet er bei allen Versuchen mit den genau gleichen Mengenverhältnissen. Unter dieser Einschränkung der Versuchsbedingungen sind die ermittelten Zahlen als Vergleichszahlen völlig einwandfrei. Wie die Blindproben schon in der Arbeit von Salvaterra zeigen, findet auch ohne Gegenwart von Säuren eine Festlegung von Alkali statt (Bildung basischen Chlorbaryums?). Der Säureverbrauch der Blindprobe hängt, wie wir feststellen konnten, sehr erheblich von der Menge freien Alkalis ab. Daraus ergibt sich für alle solche Fälle, bei welchen die zu untersuchende Substanz infolge eines starken Säuregehalts wesentliche Mengen Alkali verbraucht, daß das Ergebnis der Blindprobe nicht mehr zum Vergleich herangezogen werden darf, und daß sich alsdann nach der Methode von Salvaterra der wahre Wert der VZ nicht ermitteln läßt, es sei denn, daß man mit einem übermäßigen Alkaliüberschuß arbeitet.

<sup>5)</sup> Chemiker-Zeitung 1920.

## ÜBER DESTILLATIONSMETHODEN UND TRENN-ERFOLGE.

VON DR. FR. FRANK, BERLIN.

Das Destillieren ist eine Kunstfertigkeit, die schon seit den ersten Anfängen der Alchimie eine der Haupt-handhaben des sogenannten chemischen Arbeitens gebildet hat. Es ist interessant, in dieser Beziehung einen

Rückblick auf die Arbeitsmethoden zu werfen, wie sie z. B. in den Aufzeichnungen von Pedamontani 1571 über die Destillatorkünste niedergelegt sind. Hier hat man mehr den Eindruck der Beschreibung eines Kunsthand-

werkes, wie den eines chemischen oder physikalischen Vorganges. Mit aller Sorgfalt werden die kleinsten Kleinigkeiten verändert und umgeformt, um angeblich neuartige Erfolge zu erzielen und so die Annahme zu erwecken, als ob chemische Vorgänge hervorgezaubert würden, die wir heute mit den verschiedenen Arbeitsarten der Destillationskunst zu bezeichnen pflegen. Früher wurde alles einfach als Destillation bezeichnet, was sich als Verdampfen und Wiederniederschlagen von Flüssigkeiten darstellte, was mit Zersetzungs Vorgängen verbunden war, wie z. B. die destruktive Destillation von Kohle, Holz, Knochenextrakten usw., wie andererseits das Trennen von niedriger siedenden Inhaltsstoffen aus Gemischen von den höher siedenden usw.

Das Daltonsche Gesetz über die Verdampfbarkeit von Stoffen hatte eine gewisse Ordnung in die Dinge gebracht. Es bezieht sich auf Gleichgewichtszustände und sagt für dieselben, daß von einer bestimmten Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur in den umgebenden Raum von bestimmten Dimensionen ein und dieselbe Menge Dampf abgegeben werden kann, unabhängig davon, ob es ein leerer Raum ist oder ob bereits irgendwelche anderen Dämpfe oder Gase sich in demselben befinden. Über die Geschwindigkeit, mit der diese Dampf abgabe erfolgt und über all die übrigen Einzelheiten, die uns heute als Hauptvorgang der Destillation mit ihren Trennerfolgen vorschweben, sagt dieses Gesetz nichts. Es kann deshalb auch nicht wundernehmen, daß, obwohl eine große Reihe von Arbeiten physikalischer Art zu dem Thema der Destillation gemacht worden sind, ganz einwandfreie Gesetzmäßigkeiten sich nicht haben ableiten lassen. Soweit dieselben bestehen und für unsere Arbeitsweisen ausschlaggebend sind, wurden sie in dem Werk von Hausbrand niedergelegt. „Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate“ oder „Verdampfen, Kondensieren und Kühlen“ vom gleichen Verfasser.

Es kann nicht die Aufgabe dieser kleinen Mitteilung sein, auf den theoretischen Inhalt der Vorgänge einzugehen. Jedenfalls hat Hausbrand so unterschieden, daß er zunächst das System behandeln will, in dem ein Gemisch aus zwei Stoffen zu trennen ist und dann das System, in dem ein Gemisch aus drei und mehr Stoffen der Trennung unterliegen kann. Für alle diese Vorgänge ist es grundsätzlich wichtig, daß eine Zerlegung in die Trennstücke nur erfolgen kann, wenn solche Bedingungen geschaffen werden, aus denen der eine Teil, und zwar der niedriger siedende, in einem bestimmten Apparateteil in Gasform und frei von den Begleitstoffen abgetrennt werden kann. Dieser Bedingung kann nur dadurch genügt werden, daß bei der Überführung der Stoffe, die in Dampf- form umgewandelt werden sollen, um sie zu trennen, Waschapparat vorgeschaltet werden die als Rektifikationskolonnen oder Säulen bezeichnet werden. In denselben wird das dampfförmige Gemisch so lange und so häufig mit einem flüssigen Gemisch in Berührung gebracht, bis die in Dampf- form die Flüssigkeit passierenden Anteile mit fast ganz reinen Flüssigkeiten in Berührung kommen. Diese können sich bei der bestehenden Wärmelage nur noch anreichern mit solchen Begleitstoffen, die höhere Wärme verlangen, um gasförmig zu bleiben, oder aber sie verflüchtigen sich in ihren niedriger siedenden Teilen mit dem reinen Dampf des abzutreibenden Stoffes.

Um diesen Idealzustand zu erreichen, ist die Frage zu erwägen, ob ein Dampfgemisch nur durch Verflüssigen von dem Leichtsiedenden abgetrennt werden kann, oder ob hierbei gleichzeitig und gewissermaßen kontinuierlich immer wieder ein neues Auskochen des Leichtsiedenden stattfinden muß. Hausbrand sagt hierzu auf Grund der

gegebenen Beweisformel: „Die Trennung der Flüssigkeiten nur durch ununterbrochene allmähliche Verflüssigung ist bis zu einer gewissen Grenze viel unvorteilhafter als die Anwendung guter Rektifikationssäulen mit wiederholter Aufkochung“.

Durch diesen Leitsatz kommen wir automatisch zu den eigentlichen Rektifikationssäulen oder Kolonnen, die im chemischen Betriebe geläufig sind, denn wir trennen heute nur so, daß die Dämpfe des abzutreibenden reinen Stoffes immer wieder durch Flüssigkeitsschichten gehen müssen, welche aus verschiedenartigen Mischteilen des reinen Stoffes und der Mischteile bestehen, aus denen er abgeschieden werden muß. Die letzteren reichern sich in verschiedenartiger Zusammensetzung in der Kolonne an. Dieselbe ist deshalb so eingerichtet, daß sie in eine Anzahl von Etagen eingeteilt ist, in denen sich je nach den Wärmelagen die Gemische in mehr oder weniger großer Reinheit ansammeln. Der aus der zu reinigenden Flüssigkeit abgetriebene Dampf durchwandert nun die in den Etagen oder Kammern angesammelten Flüssigkeitsmengen. In jeder einzelnen Etage oder in jedem Boden wird der Wärmeumsatz so bewirkt, daß der leichtest siedende Anteil eine neue Aufkochung oder Erwärmung erfährt und nun in die höhergelegene Abteilung dampfförmig abgegeben wird, während der Teil, der die höher siedenden Anteile enthält, flüssig zurückbleibt und nun zu der darunterliegenden Etage oder zur Flüssigkeit zurückläuft. Jedesmal wird also aus dem Inhalt des Bodens oder der Etage Wärme fortgenommen, so daß gewissermaßen eine neue Aufkochung stattfindet. Um dieses zu bewirken, muß die Wärme aus der Destillations- substanz zugeführt und aus dem Dampf, welcher aus den Böden kommt, entnommen werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist dann, daß die Trennung von Stoffen um so energischer vonstatten geht, je mehr Rücklauf im Verhältnis zu dem zu gewinnenden Produkt jeden Boden überströmt. Es muß deshalb aller Rücklauf immer wieder auf den vorliegenden Boden zurückgeleitet werden oder, um einen Schritt weiter zu gehen, es muß den reinen Waschböden oder Waschabteilungen in den Kolonnen noch eine Kondensation vorgeschaltet werden, aus der ein Rücklauf auf die Böden stattfindet, der bereits die zu reinigende Substanz in einem möglichst weit gereinigten Zustande enthält.

Aus diesen Erfahrungen ergibt sich dann wieder der bündige Schluß, daß eine Destillation um so mehr eine trennende sein muß, je mehr wir für die Erreichung der Idealbedingungen Apparaturen schaffen können.

Die Spiritusindustrie war bahnbrechend für die trennende Destillation, weil es bereits eine hohe Aufgabe war, die dem Apparatebauer gestellt wurde, als man verlangte, aus einem Gemisch von Spiritus und Wasser, also der Maische, einen möglichst hochwertigen Spiritus herzustellen. Die Anforderungen wurden noch größer und interessanter, als man versuchte, dieses Arbeiten möglichst wirtschaftlich und möglichst ununterbrochen zu gestalten. Wie sich diese Entwicklung vollzogen hat, kann hier wiederum nicht näher ausgeführt werden. Erwähnen möchte ich nur die Arbeiten von Pistorius, Savalle, Siemens, Ilger, Coffey, denen dann die Arbeiten von Hausbrand folgten, mit denen parallel diejenigen gingen, die in den anderen großen Fabriken wie Golzern-Grimma, Hirzel usw. usw. ihre wissenschaftliche und technische Durchbildung fanden.

Um hier eine wirkliche Übersicht zu geben, wäre es unerläßlich, Ausführungen sehr weitgehender Art zu machen. Ich muß jedoch darauf verzichten, diesen schönen breiten Weg, der mit so vielen stolzen Ruheplätzen versehen ist

die zur eingehenden Betrachtung veranlassen, zu gehen und mich damit begnügen, hier einige Ausschnitte zu geben.

Wegen der Theorien muß ich auf Hausbrand verweisen, der auch die Berechnungen für die einzelnen Arbeitsweisen an einer Reihe von verhältnismäßig einfachen Formeln entwickelt. Wir müssen für unsere Arbeit daran festhalten, daß zur reinen trennenden Destillation, von der wir zuerst zu sprechen haben, die Trennung nur durch eine Säule vor sich gehen kann, in der allmähliche Anreicherung der gasförmig bleibenden Anteile durch ein immer wiederholtes Aufkochen von Säulenteil zu Säulenteil, also von Boden zu Boden erfolgt. Die Einrichtung der Einzelteile dieser Böden ist in erster Linie so ausgestaltet, daß mit Sicherheit ein zwangsläufiges Passieren der dampfförmig bleibenden oder dampfförmig werdenden Anteile durch eine Flüssigkeitssäule zu geschehen hat. Zu diesem Zweck sind nach den bekannten Verfahrensarten Glocken in den einzelnen Böden so angeordnet, daß sie die Ausströmungsöffnung aus dem unterliegenden Boden oder Teil bedecken und mit ihrem Rand in die Flüssigkeit eintauchen, die den betreffenden Boden der Kolonne bedeckt. Die Flüssigkeit gibt einen Teil ihres Wärmehaltes ab, um die leichter siedenden Anteile in Dampfform zu erhalten und empfängt diesen Wärmeteil dadurch, daß sie einen Teil, der weniger leicht siedet, wieder zu Flüssigkeit verdichtet. Der letzte Effekt wird dadurch diesen einzelnen Böden gegeben, daß sie dauernd einen Flüssigkeitszulauf bekommen. Derselbe wird letzten Endes dadurch erreicht, daß, wie dies schon vorher angedeutet worden ist, oberhalb der Waschböden ein Kondensator vorgeordnet ist, in dem direkt eine Kühlung besorgt wird, die eine Verflüssigung eines Teiles des in Dampfform übergeführten Stoffes bewirkt.

Andere Anordnungen erreichen ähnliches oder gleiches dadurch, daß nicht Tauchglocken in den Böden angeordnet sind, sondern daß der Rücklauf durch Stoßwirkung besorgt wird, wie beispielsweise bei den Siebböden oder bei den Kolonnen mit Raschig-Ringen und ähnlichen Einlagerungen<sup>1)</sup>, bei denen es die Absicht ist, den Widerstand, der von den in Flüssigkeit eintauchenden Glocken bis zu einem gewissen Grade befürchtet wird, zu vermeiden. Es ist jedoch dieser Anschauung nicht in allen Teilen beizutreten, wie die Erfahrungen gelehrt haben, denn der Widerstand bei der gewöhnlichen Destillation ist nicht viel unterschiedlich, richtige Konstruktionen vorausgesetzt, wenn man Tauchglocken anwendet oder Stoß- und Berieselungswirkung allein zur Anwendung bringt.

Die Destillationsabsicht und Destillationswirkung, die vorher geschildert ist, ist eine wirkliche rektifizierende. Sie kann sowohl kontinuierlich wie diskontinuierlich durchgeführt werden und erfordert zu diesem Zweck nur verschiedenartige Anordnungsweisen. Sie kann aber auch, und das ist besonders wichtig, gefördert werden dadurch, daß sie im luftverdünnten Raum oder unter Zuhilfenahme von Wasserdampf im gesättigten oder überhitzten Zustand ausgeführt wird oder aber dadurch, daß die beiden genannten Hilfskomponenten gemeinschaftlich zur Anwendung kommen. Im Fall Wasserdampf und Hilfswasserdampf, differente und indifferente Dämpfe und Gase als Heiz- oder Verdünnungsmittel tritt vielfach ein neues Moment in die Destillationerscheinung, welches dadurch bewirkt wird, daß nicht nur miteinander in jedem Verhältnis mischbare Stoffe der Trennung unterliegen, sondern auch Stoffe, die nicht mehr miteinander in jedem

Verhältnis mischbar sind. Jetzt treten Verhältnisse auf, bei denen die entwickelten Dämpfe nicht durchaus reicher an leichtsiedenden bleiben, sondern viel von dem erheblich höher siedenden Stoff enthalten können, wenn deren Spannung und Volumengewicht bei der gemeinsamen Temperatur größer als die der anderen ist. Hierfür gibt Hausbrand das treffende Beispiel von Wasser und Amylalkohol und bezieht sich auf die Arbeiten von Duclaux. An. d. chem. e. Phys. 1876, S. 264.

Im kontinuierlichen Vorgang arbeitet man dann so, daß man die Restmischungen von möglichst immer nur zwei oder zwei gleichartigen Stoffgemischen immer wieder durch eine vorgeschaltete zweite Säule oder Kolonne leitet und sie durch dieselbe trennt. Diesen Vorgang wiederholt man dann so lange und so weit, wie dies wirtschaftlich nötig ist, um die abgetrennten Komponenten für sich bei reinen Stoffen oder als technische Gemische zu verwenden. Technische oder chemische Gemische haben wir nun in allen denjenigen Fällen, in denen wir wie bei Teeren und Erdöl mit Individuen arbeiten, die außerordentlich nahe beieinanderliegende Siedepunkte haben und chemisch homolog oder doch analog sind. Die Erfordernisse der trennenden Destillation sind daher für die wirtschaftlichen Verhältnisse in der Erdöl-, Braunkohlenteer-Chemie usw. derartige, daß wir bis heute nur das Interesse daran hatten, technische oder chemisch verwendbare einheitliche Stoffgemische zu erhalten, die so zueinander stehen, daß sie die Verwendbarkeit des hergestellten Trennstückes wieder für einen technischen Zweck nicht beeinträchtigen.

Nehmen wir als Beispiel das Lampenöl, sei es nun Solaröl aus der Braunkohlenteerindustrie oder sei es das Petroleum aus der eigentlichen Erdölindustrie, so haben wir ein wildes Stoffgemisch von homologen Stoffen, von denen wir nur wissen, daß sie gleichmäßig im Docht aufsteigen und in demselben einheitlich bei einer bestimmten Luftregulierung verbrennen. Chemisch sind es vorwiegend Individuen der aliphatischen Reihe, aus denen man die ungesättigten und naphthenischen Verbindungen durch weitere chemische Verarbeitung mehr oder minder weit entfernt hat.

Ebenso ist es bei den sogenannten Benzin- oder Photogenkohlenwasserstoffen, die auch ihrer Gesamtheit nach nur als technische Stoffe Verwendung finden. Man trennt sie nur insoweit durch eine feinere Zerlegung, als man sich bemüht, Trennstücke von bestimmten, mehr oder weniger lösenden, mehr oder weniger flüchtigen und mehr oder weniger leicht mit Luft vermischbaren Anteilen zu erhalten. Ganz anders wird das Verhältnis aber schon, wenn man, wie in der Steinkohlenteerindustrie, die Möglichkeit hat, die Einzelstoffe der homologen Reihen für bestimmte chemische Ausgangsstoffe im reinen Zustande gewinnen zu können. Dann muß die feinste physikalische Arbeitsmethode angewendet werden, um Stoffe wie Benzol, Toluol, Xylol usw., endlich Naphthalin und Karbolsäure rein aus den Gemischen abzuscheiden, soweit hierzu die vorher beschriebene und in großen Zügen nach unseren heutigen Kenntnissen wissenschaftlich belegte Arbeitsweise anzuwenden ist. Wo die Arbeit nicht weiter geht, so z. B. bei der Trennung der Kresole in die Homologen, da muß dann allerdings die rein chemische Arbeitsweise einsetzen.

Hier möchte ich eine kleine Einschaltung machen, die den Gesichtspunkt ein wenig weiter zieht, aber doch schon zeigt, wohin im einzelnen Arbeitserfolge gehen können.

Wie vorher dargetan, wirkt jede Kammer oder jeder Boden in der Rektifikationssäule oder Kolonne für sich

<sup>1)</sup> Daß die Ringe usw. aber nicht regellos eingeordnet werden dürfen, zeigte das Schaubild, welches die Ringe auf der Achema in Stuttgart darboten. Es war für die Einbauanordnung von außerordentlicher Anschaulichkeit.

wie eine Arbeitseinheit und man ist daher in einzelnen Fällen dazu übergegangen, Produkte von bestimmten Eigenschaften aus bestimmten Kolonnenteilen abzunehmen, ohne jedoch bisher in eine ganz systematische Aufarbeitung und Erkenntnis der in den einzelnen Böden vorhandenen Gemische einzutreten.

Einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Bube verdanke ich ein Beispiel dieser Art, aus dem hervorgeht, daß er es erreichen konnte, bei einer im Freien stehenden Kolonne aus 11 Böden<sup>2)</sup>, in der er auf den dritten Boden von oben ein leichtes Braunkohlenteeröl einlaufen ließ, eine Trennung in Neutralöl und kreosotreicheres Öl herbeizuführen, dadurch, daß er das zulaufende Rohöl mit dem damit nicht mischbaren Wasserdampf ausblies. Er ließ das Wasserdampf-Öldampfgemisch einer zweiten Kolonne von gleichen Abmessungen zulaufen. Diese war durch einen Blindboden oberhalb des fünften Glockenbodens in zwei Hälften unterteilt. Nach Durchwandern der unteren Hälfte traten Dämpfe aus der Kolonne in einen Zwischenkondensator, der ein Öl von 0,844 abschied und bleibende Dämpfe, deren Kondensat ein spezifisches Gewicht von 0,823 dann aufwies, in die obere Hälfte der Kolonne weitergab. Die Kondensatanteile mit dem spezifischen Gewicht 0,823 hatten nun nur einen Gehalt von 0,5% in Lauge löslichen Kreosoten und siedeten, beginnend bei 125° bis 190° zu 100%. Dagegen hatte der Anteil, der als Zwischenkondensat mit 0,844 spezifisches Gewicht abgenommen war, 3% Kreosote, siedete zwischen 165° und 225° und der Rest Öl mit einem spezifischen Gewicht von 0,900 hatte einen Kreosotgehalt von 14%. Das Ausgangsöl hatte ein spezifisches Gewicht von 0,866 bei gleichfalls 14% Kreosotgehalt.

Hier ist also eines der typischen Bilder gegeben, die den Altmeistern der Teer- und Ölindustrie als ein Ergebnis der Arbeitserfolge sich darbieten, wie sie ideeller nicht erstrebt werden können. Es ist auch hier wie bei anderen Teilen der Arbeiten, die bisher von den reinen Chemikern getrieben worden sind, von außerordentlicher Wichtigkeit, daß der physikalische Chemiker mit dem reinen Chemiker einen idealen Ehebund geschlossen hat. Wie die Arbeitsgemeinschaft schon vorher ähnliche Arbeitsideen ausgewertet haben, darüber gab mir Herr Baurat Hausbrand, der ja der Altmeister der Destillationskunst ist, einige Mitteilungen. Dieselben beziehen sich auf die so interessanten Arbeiten über die Gewinnung von reinem Glycerin. Hier wird auch die Trennung so vorgenommen, daß nicht das letzte Kondensat, sondern gewissermaßen das Konzentrat eines Kolonnenbodens das Endprodukt darstellt. Ich folge den Ausführungen, die mir Herr Hausbrand gab, um so Aufgabe und Ergebnis darzustellen:

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt so hoch liegt, daß ihre Destillation im luftverdünnten Raum oder mit überhitztem Dampf vor sich gehen muß, können in vielen Fällen sehr zweckmäßig mit diesen beiden Hilfsmitteln zugleich behandelt werden. Ihre Siedetemperatur wird dann erheblich herabgesetzt und der ganze Vorgang der Destillation findet bei niedriger Temperatur statt. Sind nun die zu behandelnden Stoffe in Wasser nicht löslich, so scheiden sie sich nach der Kondensation in der Florentiner Flasche leicht und vollkommen von den Hilfsstoffen ab. Sind sie aber in Wasser löslich, so bietet dieses Verfahren auch dann die Möglichkeit, die Destillate trocken und nicht mit dem zur Destillation verwendeten Dampfgemisch zu erhalten.

<sup>2)</sup> Die die Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma zu Versuchszwecken errichtete und zur Verfügung stellte.

Hausbrand benutzte diese Beobachtung zur Herstellung von trockenem, reinen Glycerin aus Unterlaugen. Der stark überhitzte Wasserdampf wird in die unter starker Luftverdünnung stehende Blase eingeleitet, die zum Teil mit den flüssigen Rohstoffen der Unterlauge gefüllt ist. Er verläßt nun beladen mit dem flüchtigen Teil des Glycerins die Blasen und steigt noch stark überhitzt unten in eine Rektifikationssäule ein. Die Säule trägt eine Anzahl übereinander angebrachter Böden, die sich mit mehr oder weniger wasserhaltigen Destillaten bedecken. Dieselben durchstreicht das Gemisch von überhitztem Dampf und Destillat. In einer über der Säule angebrachten Kühlvorrichtung wird dem Gemisch oder dem glyzerinarmen Wasser soviel Wärme entzogen, daß der Dampf gesättigt wird und nur noch eine kleine Menge Wasser auf die eben durchstrichenen Böden träufeln kann. Diese Menge reicht gerade aus, um den Dampf selbst zu sättigen. Der aus der Blase strömende, überhitzte Dampf sättigt sich auf dem Säulenboden mit Wasser, trocknet dabei das auf diesem befindliche und von ihm durchstrichene Gemisch und überläßt ihm das nicht mehr flüchtige, von ihm noch mitgeführte Glycerindestillat. Aus dem Boden der Kolonne wird nun das absolut trockene Glycerin in vorgelagerte Vacuumvorlagen abgeleitet und so kontinuierlich erhalten in einer so einfachen Arbeitsform und von so absoluter Reinheit, wie dies vorher nicht für möglich gehalten worden ist.

Es war selbstverständlich, daß eine solche technische Neuerung in allen Ländern Patentschutz erlangte. Die Apparate für das interessante Verfahren werden noch heute bei der Firma Friedr. Heckmann, Berlin, nach den Angaben von Hausbrand gebaut.

Nach diesen Abweichungen komme ich zurück zum eigentlichen Thema. Ich habe noch mit einigen Worten auf das Problem einzugehen, bei dem nicht Trennstücke erhalten werden sollen durch die Destillate, die in dem Ausgangsmaterial vorgebildet sind, sondern solche, die sich aus chemischen oder physikalischen Vorgängen bei dem Erhitzungsprozeß aus dem Ausgangsmaterial bilden. Es sind dies, um die brutalste Form zuerst zu nennen, die Zerlegungsprodukte aus der Kohle, die wir Teere nennen, wie überhaupt der trockenen und pyrogenen Destillation, die wir jetzt wieder besonders interessant bei der Zersetzung von polymeren in monomere Substanzen beobachten konnten. Isopren, Terpen, Cumaron, Inden, phenolhaltige Körper aus Komplexfuranringen und ähnliches. In allen Fällen ist die Zerlegung der erhaltenen Stoffe in Trennstücke technischer oder chemisch-technischer Art oder in chemisch reine Produkte auf gleiche Arbeitsweisen zurückzuführen, wie sie vorher in wenigen Strichen angegeben worden sind und wie sie des näheren vor allen Dingen im Hausbrand, Gurwitsch, im Engler-Hoefer, Spilker, Scheithauer usw. für Teer und Erdölfachleute weiter nachgelesen werden können. Es dürfen dabei aber nicht die Arbeiten von Gräfe, die ja theoretisch mit grundlegend sind, übersehen werden.

Hinweisen möchte ich noch, was die Destillationstechnik angeht, auf die Arbeiten, die Borrmann in dieser Zeitschrift 1915, Band 1, S. 377 ff. mitgeteilt hat. Dieselben beziehen sich auf die eleganten Arbeitsweisen, wie sie von Kubierschky vorgeschlagen sind. Sie gehen letzten Endes darauf hinaus, eine durchgehend kontinuierliche Arbeitsweise zu erzielen, bei der eine größte wärmewirtschaftliche Ausnutzung bei feinsten Trennung in die die Mischung bildenden Stoffe erreicht werden soll. Inzwischen sind die Arbeiten nach diesem Verfahren erheblich weiter fortgeschritten. Herr Borrmann teilte mir einige seiner Ergebnisse mit, die er noch nicht publiziert hat. Es fehlt

leider an Raum, um nochmals im einzelnen auf die Arbeiten einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß die Arbeitsweise sich bewähren konnte, sowohl für die Destillation von Steinkohlenteer, um in einem Arbeitswege Leicht- und Mittelöl, Schweröl und mehr oder weniger hartes Pech zu erhalten. Ebenso können Erdöle in ihre Trennstücke kontinuierlich zerlegt werden und es ist anzustreben, daß auch z. B. für Braunkohlengeneratorteer, dessen Verarbeitung uns ja so wenig Freude macht, aber dafür um so mehr Schwierigkeiten bereitet, diese Arbeitsweise angewendet wird. Daß hierfür alle Aussichten vorhanden sind, ergibt sich daraus, daß

1. die Arbeit eine ganz kontinuierliche ist und relativ ohne Druck und ohne Vakuum arbeitet,
2. immer nur kleine Mengen der Rohflüssigkeit gleichzeitig und auf kurze Zeit erhitzt werden,<sup>3)</sup>
3. die abdestillierten Öle in scharfer Trennung und wasserfrei aus den einzelnen Kolonnen (Säulen) erhalten werden, die Bedienung eine kleine ist und zuletzt die Apparaturen selbst nur eine kleine Abmessung zu haben brauchen.

Borrmann gibt z. B. an, daß die Verarbeitung von schwedischem Holzteer, von dem stündlich 500 kg Teer zerlegt wurden, einen Dampfverbrauch von stündlich 120 kg, einen Kühlwasserverbrauch von 600 l und zur Heizung 40 kg Braunkohlenbriketts erfordert, während früher bei der Destillation aus einer 6000 kg-Blase, wobei aber nur eine unvollkommenere Zerlegung erreicht sein soll, eine Stundenleistung von 167 kg bei einem Brennstoffverbrauch von 75 kg nur erreicht werden konnte. Es entsprach demnach einer Leistung von 500 kg stündlich ein Kohlenverbrauch von 225 kg gegenüber 40 kg bei der Destillation nach dem System Kubierschky.

Eine weitere interessante Zerlegungsweise von Teeren ist die von Raschig. Die Ausführung wird von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.G. besorgt. Hier wird Steinkohlenteer, der entsprechend mit der Abhitze vom Endpech vorgewärmt ist, stufenweise in 3 Pfannen weiter zerlegt, von denen die erste mit Dampf bei gewöhnlichem Druck, die zweite mit Dampf bei Luftverdünnung, und die dritte mit überhitztem Wasser arbeitet. Die Arbeitsweise ist eine sehr einfache und vollkommene.

Es ist leider nicht möglich, auf die vielen weiteren interessanten Arbeiten einzugehen. Es müssen nur außer den genannten Firmen noch die Maschinenfabrik Golzern-Grimma, Hirzel, Leipzig und Brünn, Königsfeld u. a. mit ihren erprobten Konstruktionen genannt sein. Wichtiger erscheint es aber noch, mit wenigen Worten darauf hinzuweisen, welche Rolle die trennende Destillation und die trennende Kondensation spielt bei der Gewinnung von Teer und Öl aus Teernebeln, im Gas aus gasförmigen Gemischen. Ich verweise z. B. auf die Befreiung des

Generatorgases von Teer und Wasser, auf die Gewinnung von Benzin aus Erdgas, auf die selektive Auswahl von Kohlenwasserstoff neben Wasserstoff durch flüssige Kohlenwasserstoffe usw. Erwähnenswert wären noch die Hunderte von Patenten, die Schritt für Schritt die Arbeitsweisen der Destillation und Kondensation weiter bringen und die gewissermaßen schon ideale Verhältnisse zeigen, z. B. der Rosanoff-Prozeß D. P. 304856, bei dem das Gemisch der zu trennenden Körper in eine Zone konstant gehaltener Temperaturen geleitet wird, wobei das Gemisch in Form von Dampf oder Flüssigkeit während des ganzen Verlaufs der Destillation in einer solchen Zusammensetzung zugeführt wird, daß die Temperatur der Zone zwischen dem Kochpunkt der Flüssigkeit und der Sättigungstemperatur des Dampfes von der Zusammensetzung des eingeführten Gemisches liegt. Oder Hildt, der einen neuen Fraktionierapparat für Petroleum und andere Flüssigkeiten beschreibt, in dem das Typische der Kolonne das ist, daß die Konstanterhaltung einer bestimmten Temperatur nicht durch direkte Heizung geschieht, sondern durch den Dampf einer bei entsprechender Temperatur siedenden Flüssigkeit (Zentralblatt 1918, Bd. 2, S. 1).

Über die Anwendung von Raschigringen in der Spiritusindustrie berichtet Foht in der Zeitschrift für Spiritusindustrie Nr. 41, S. 299. Über die kontinuierliche Destillation mit Zulauf und Niveauregulierung und Vorwärmung bewegen sich die Patente 294188 und 308768, Porges und Steinschneider. Nicht unerwähnt bleiben darf die Arbeit von Walter Rothenbach über die Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen fraktionierten Destillation von Flüssigkeitsgemischen D. P. 312868, in dem die Wärme so ausgenutzt wird, wie dies bei der Verbunddampfmaschine mit Kondensation geschieht. In D. P. 312933 behandelt Gewerkschaft Lothringen einen Apparat, der als Ersatz für die Tauchglocken eine gute Wäsche der Gase bewirkt.

In gleicher Weise könnte ich noch weiter viele Dinge aufzählen. Ich muß mir dies jedoch hier versagen und nur nochmals auf das hinweisen, was in der Braunkohlenindustrie in bezug auf die Kondensation getan ist. Hier konnten Gase geschaffen werden, die so rein waren, daß sie in der Gasmaschine Verwendung finden, gleich ob sie aus dem Schmelofen stammten oder aus dem Generator. Hier konnten Druckzersetzungsprodukte hergestellt werden, aus denen es gelang, alle kondensierbaren Stoffe abzuscheiden. Hier konnte durch eine Wäsche, die in einem vollkommenen Analogieverhältnis zu den Vorgängen in der Destillationskolonne ist, eine Trennung der Teeröle von den begleitenden sauerstoffhaltigen Verbindungen erreicht werden und voraussichtlich wird auch die Reinigung der Rohleere in analoger Weise durchführbar sein.

Das letzte Ziel unserer Arbeit wird wohl darauf hinausgehen, den Vorgängen entsprechend eine immer feinere Zerlegung in die Inhaltsstoffe zu bewirken und so Stoffe der chemischen und technischen Verarbeitung zugänglich zu machen, die wir bisher nur in komplexen Gruppen als technisch verwendbare Stoffe kannten.

<sup>3)</sup> Die lange Erwärmung größerer Teer- und besonders Generatorteermengen ist erfahrungsgemäß sehr nachteilig für alle Teile der trennenden Destillation und darum Apparaturen, die schnellen Umsatz ermöglichen, von technischer Bedeutung.