

Nachtrag zu H. Fehn, G. Jander und O. Pfund^{a)}.

Die beschriebene Bestimmung läßt sich nach inzwischen angestellten Versuchen auch mit einer in der letzten Zeit ausgearbeiteten, wesentlich einfacheren Apparatur ausführen, die mit einer anderen Gleichrichtung und einem Zeigergalvanometer arbeitet. Die neue Ausführungsform läßt

^{a)} Ztschr. angew. Chem. 42, 158 [1929].

Bemerkungen zu dem Aufsatz von H. Wislicenus über Probleme der stofflichen Holzforschung II^{b)}.

Von Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde.

In diesem Aufsatz beschäftigt sich Wislicenus u. a. mit Verfahren bzw. Problemen, die auch von mir bearbeitet sind. Seine abfälligen Werturteile sind zum Teil auf Mißverständnisse oder unzureichende Kenntnis der Unterlagen zurückzuführen. Ich sehe mich deshalb zu nachstehenden Richtigstellungen und Erörterungen gezwungen.

Holzkonservierung: Im Abschnitt A, I. c., seiner Abhandlung erwähnt Wislicenus auf Seite 1346, rechte Spalte oben, ein angeblich von mir angegebenes Verfahren zur Holzimprägnierung^{c)}. Holzstempel, welche an einem Ende ausgehöhlt sind, werden von dieser Höhlung aus mit Imprägnierflüssigkeit durchtränkt. Ich muß darauf hinweisen, daß ich diese Arbeitsweise gar nicht für technische Zwecke angegeben habe, sondern nur als eine Methode für wissenschaftliche Untersuchungen beschrieb, da sie den Vorteil sehr großer Billigkeit und Einfachheit der Apparatur besitzt. Ich überlasse daher gern den Herren Wislicenus und Richter die Priorität und den Ruhm für diese Erfindung und Patentanmeldung.

Mein „Schnellverfahren für Druckimprägnierung von Stangenholzern“ ist in dieser Zeitschrift in der Abhandlung „Die Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege: Holzabfallverwertung und Holzkonservierung“^{d)} beschrieben. Auch ist sie im Forstarchiv besprochen worden, dürfte also Wislicenus bekannt sein. Sie ist sogar in dem in der Überschrift genannten Aufsatz von Wislicenus zitiert. Das eben erwähnte Schnellverfahren baut sich auf dem alten Boucherie-Verfahren auf, bei welchem durch einen sehr primitiven Holzverschluß der Hirnfläche des frisch geschlagenen Stammes Kupfervitriollösung unter dem Druck von 1 Atm. zugeführt wurde. Durch leicht dichtende Verschlußkappen für die Hirnfläche der Stämme ist es mir gelungen, den anwendbaren Druck auf einige Atmosphären zu steigern und dadurch den Zeitbedarf des Boucherie-Verfahrens von 3 Wochen auf 8 Stunden, ja in besonders günstigen Fällen auf 4 Stunden herunterzudrücken. Wenn Wislicenus also einen sachlichen Vergleich zwischen dem von ihm empfohlenen Verfahren der Imprägnierung des stehenden, lebenden Baumes^{e)} und der Imprägnierung der gefällten Stämme ziehen wollte, so müßte er dieses Schnellverfahren nennen, nicht aber eine von mir nur für wissenschaftliche Zwecke angegebene Arbeitsmethode.

Naßverkohlung und Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf: In dem Abschnitt B. 3 seiner Abhandlung erwähnt Wislicenus auf Seite 1349, linke Spalte, oben, ein von mir angegebenes Naßverkohlungsverfahren. Holzabfälle werden nach diesem Verfahren mit konzentrierter Chlormagnesiumlösung allein oder konzentrierter Kochsalzlösung bzw. Chlorcalciumlösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auf 180° erhitzt, wodurch eine Verkohlung binnen acht Stunden eintritt. Wislicenus ist der Meinung, daß von diesem Verfahren technisch wohl kein Erfolg zu erwarten ist, „da die Holzkohle durch die Magnesialauge unerfreulich verschlackt wird“. Bei einem solchen abfälligen Werturteil darf wohl erwartet werden, daß Wislicenus die in der Literatur veröffentlichten Unterlagen über das Verfahren berücksichtigt. Ich habe schon im Jahre 1924 in einem Vortrage Angaben über die Eigenschaften der bei der Naßverkohlung entstehenden

^{a)} Ztschr. angew. Chem. 41, 1345 [1928].

^{b)} Ebenda 40, 105 [1927].

^{c)} Ebenda 40, 1175 [1927].

^{d)} Dieses Verfahren hat in dieser Zeitschrift (39, 428 [1926]) Nowotny unter dem Namen Cobraverfahren beschrieben.

sich auch an Gleichstromnetze anschließen. Es ist beabsichtigt, beide Apparaturen demnächst in der Zeitschrift „Die Chemische Fabrik“ zu beschreiben.

Berichtigung.

Liedel: „Galvanische Elemente.“

Auf Seite 307 muß es in der Anmerkung 3 heißen: „Batteriefabrikation“ statt „Bakterienfabrikation“.

Holzkohle gemacht^{f)}). Wislicenus hätte sich also überzeugen können, daß von einer Verschlackung der Kohle nicht die Rede sein kann, da sie nach Auslaugung der Chlormagnesiumlauge mit nur 2–3% Asche aus dem Prozeß hervorgeht. In der amerikanischen Holzverkohlungsindustrie teilt man jedenfalls nicht das abfällige Urteil von Wislicenus, wie die Tatsache beweist, daß für die Vereinigten Staaten und Kanada das Verfahren von einem amerikanischen Konzern ausgebeutet werden wird. Wenn eine solche Ausbeutung in Deutschland bis jetzt hat auf sich warten lassen, so genügt wohl für den Kenner der Verhältnisse der Hinweis darauf, daß die deutsche Holzverkohlungsindustrie durch die synthetische Herstellung von Essigsäure und Holzgeist stark entmutigt worden ist.

Nach dem abfälligen Urteil über die Naßverkohlung stellt Wislicenus seinem Verfahren der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf eine sehr günstige Prognose (B. 1 und 2, Seite 1348). Das Verfahren ist von Wislicenus und Büttner im Jahre 1909 veröffentlicht worden^{g)}. Die Versuche wurden damals mit einer verhältnismäßig großen Versuchsretorte durchgeführt. Wislicenus hat dann im Vorjahr^{h)} in dieser Zeitschrift eine kleinere Retorte beschrieben, die vor der größeren Vorzüge haben soll. In den Veröffentlichungen und Erwähnungen der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf habe ich stets das nach meiner Ansicht wichtigste Moment zur Beurteilung des Verfahrens vermißt, nämlich irgendeine halbwegs bestimmte Angabe über die Menge des Wasserdampfes, welche notwendig ist, um die Verkohlung durchzuführen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und damit die technische Durchführbarkeit hängt von dieser Angabe ab. Es steht zu hoffen, daß nach einer nunmehr achtzehnjährigen Bearbeitung des Problems sich bald einmal übersehen läßt, mit welchem Aufwand von überhitztem Wasserdampf und damit Wärme bei diesem Verfahren der Dampfverkohlung gerechnet werden darf.

Chloraufschluß des Holzes: Im Abschnitt B. 4. c auf Seite 1349, vorletzte Spalte, unten, seiner Abhandlung schlägt Wislicenus gewisse Modifikationen des Chloraufschlusses vor. Er will das mit Rauchgasen verdünnte Chlorgas in Gegenwart von Wasserdampf zur Anwendung bringen. Er behauptet, daß unter diesen Umständen eine Bildung von Oxycellulose oder eine schädliche Wirkung der Säure nicht zu befürchten sei. Auf Grund meiner Erfahrungen während des Weltkrieges möchte ich die Richtigkeit dieser Ansicht zweifeln. Ich habe etwa 500 kg grobe Sägespäne mit Chlorgas in Wasserdampfatmosphäre behandelt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das Chlor (0,5% vom Holzgewicht) in Berührung mit dem Sägemehl und in Wasserdampfatmosphäre bei der Temperatur von 105–110° fast quantitativ in Chlorwasserstoffsaure übergeht. Diese Chlorwasserstoffsaure bewirkt eine fast augenblickliche Zermürbung des Holzes, das heißt einen Angriff der faserigen Cellulose. Möglicherweise verlaufen ganz kleine Laboratoriumsversuche anders als die eben erwähnten Fabrikationsversuche, die in einer großen Holztrommel durchgeführt worden sind.

Erwiderung.

Von Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt.

Die Fassung von Schwalbes „Bemerkungen“ nötigt mich, nicht nur irrgen sachlichen Einwänden, sondern auch teilweise unsachlichen Bemerkungen entgegenzutreten.

1. Unsere Versuche zum Chloraufschluß der Hölzer mißbilligt Schwalbe auf Grund einer Ausführungsweise, die er selbst im Weltkrieg, offenbar in Verbindung mit seinen ganz anders gerichteten Versuchen der Salzsäureauf-

^{f)} Papierfabrikant 1924, 169–174.

^{g)} Journ. prakt. Chem. 79, 177–234 [1909].

^{h)} Ztschr. angew. Chem. 40, 1500 [1927].

schließung von Sägemehl zur Tierfütterung, also für wenigstens partielle Kohlehydrathydrolyse, dagegen für die Zellstoffgewinnung noch unzweckmäßiger ausführte, als wir sie teilweise vergeblich versuchten; nämlich durch Dämpfen (von Sägemehl) mit Wasserdampf von 100° und Chlorgas. Die Holzkiste haben wir auch als einfachsten zweckmäßigen Versuchsanapparat benutzt. Aber ein Steinzeug-Filzfilterstutzen, gefüllt mit Hackspänen und selbst mit Platten von 2 bis 3 cm Stärke, ist für die Ermittlung der aufgenommenen Chlorgasmengen selbstverständlich zweckmäßiger. Bei dem Dämpfen mit gewöhnlichem 100°-Wasserdampf trocknet das Holzmaterial bei Gegenwart von Chlor stark aus und humifiziert das Lignin, während die Salzsäure in der Tat die Faser zermürbt.

Das Wesentliche unserer neuen Versuchsweise ist aber gerade die Verhütung der Salzsäurewirkung und Oxyzellulosebildung, die wir auf zweierlei Weise erreichten: a) am einfachsten durch Chlorgas, das mit kaltem Wasserdampf (von Zimmertemperatur) in einer Intensivwaschflasche oder einem Benetzungs-Gerät stark übersättigt ist und dadurch bei niedriger Temperatur selbst ganz trockene Holzscheiben durch und durch stark naß macht und damit die Salzsäurewirkung ausschaltet, während gleichzeitig das Lignin Chlor aufnimmt; oder b) durch Chlor mit ganz langsam strömendem, ungespanntem, überhitztem Wasserdampf von etwa 105° (über 100° bis höchstens 110°), wobei die entstehende Salzsäure vom Holz sofort weggeführt wird und trotz trockenen Zustandes daher unwirksam ist. Bei beiden Versuchen, die vorläufig einen Weg zur Vereinfachung des Chloraufschlußverfahrens eröffnen, erhielten wir zunächst wenigstens als Halbzellstoff brauchbar erscheinendes, nicht brüchiges Fasermaterial. Die nähere Untersuchung ist im Gang. Wenn Schwalbe im Krieg (also vor mehr als einem Jahrzehnt) gerade mit dem Arbeitsziel der Zermürbung die Einwirkung von Chlor, Sauerstoff und Salzsäure aus Chlor und Wasserdampf zur Futtermittelbereitung probiert hat, so ist damit eine so leichthin abweisende Kritik unserer Versuche und sein Anspruch auf dieses Verfahren nicht zu rechtfertigen.

2. Der Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf glaubte ich nach den früheren Arbeiten mit Büttner¹⁾ und mit Otto²⁾, bei welchen wir weit über 8% Essigsäure, mit Sauerstoffzufuhr oder Nachoxydation aus den „reduzierenden“ Destillaten (Aldehyd) sogar weit über das Doppelte³⁾ an Säure, berechnet als Essigsäure, gewonnen hatten, damals keine weiteren neuen Seiten abgewinnen zu können, wie es mir jetzt doch gelungen ist. Sind also diese Arbeiten auch über 18 bzw. 17 Jahre alt, so kann man nur gewaltsam daraus eine „über 18jährige Bearbeitung des Problems“ konstruieren, so daß man hoffen könnte, „daß sich bald einmal übersehen lasse, mit welchem Aufwand von überhitztem Dampf und damit Wärme bei diesem Verfahren der „Dampfverkohlung“ gerechnet werden darf“. Es handelt sich dabei nicht um eine gewöhnliche Verkohlung. Vielmehr um eine ganz neuartige Holzdestillation. In meiner übersichtlichen Zusammenfassung der „Probleme“ konnte natürlich nur mit wenigen Zeilen das Wesentliche berührt werden, was der Kritiker Schwalbe auffallenderweise ganz beiseite schiebt. Eine neuartige Trockendestillation (mit Partialdruckdestillation hochmolekularer Stoffe) ist wohl von besonderem Interesse. Wenn auch nach 18 Jahren, so haben wir doch mit der Verbesserung des Verfahrens und der Apparate zum erstenmal eine thermische Zerlegung von Holz (Trockendestillation) ohne jegliche Teerbildung, dafür aber mit reichlichem Übergang wasserlöslicher, farbloser Destillate, deren nicht-sauere und offenbar höher molekulare Natur noch nicht ganz festgestellt wurde, erreicht. Näheres muß natürlich einer ausführlichen Mitteilung⁴⁾ vorbehalten bleiben, sobald die Versuchsergebnisse weiterbearbeitet sind. Mit der Forderung

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 1909, N. F. 79, 217.

²⁾ Dissertation aus dem Pflanzenchem. Institut Tharandt, Dresden 1911. ³⁾ Journ. prakt. Chem. 1909, 217.

⁴⁾ Nach Ablauf des Stipendiums der Liebigstipendien-gesellschaft für meinen Mitarbeiter, Dr. Lommatsch, dem ich hierbei, wie auch der Liebigstipendiengesellschaft, zu danken Gelegenheit nehme, konnte die Arbeit nur langsam gefördert werden. Die weitere Bearbeitung und Mitteilung behalte ich mir vor bis zum Abschluß der Arbeit und Patentprüfung.

Schwalbes, die nötige Wasserdampfmenge zu erfahren, muß ich ihn auch noch auf die ausführlichen Mitteilungen vertrösten, weil man mit sehr verschiedenen Dampf Mengen, und dabei mit einem sehr geringen Minimum arbeiten kann, verschieden je nach Ausführungsweise, Apparatur, Holzdichte und Stückgröße, Ziel der Destillation, ohne oder mit geringer Spannung usw. Der sehr langsame Dampfstrom hat nur die Destillate eben abzuführen und kann gerade nur zur Vermeidung der Druckdestillation mit Teerbildung nicht völlig stillgestellt werden.

3. Bezuglich Schwalbes „Naßverkohlung“ von Holz mit Magnesiumchloridlauge, die in Amerika in großtechnischem Maßstabe Erfolg gehabt haben soll — was wegen der guten chemischen Grundidee und Erfolge für die Holzabfallverwertung von Bedeutung sein würde, bin ich durch private nicht günstige Nachrichten aus einer großen sächsischen Industrieanstalt, wo dieses Verfahren auch durchprobiert wurde, vielleicht zu einem unrichtigen Urteil gelangt. Das Verfahren eignet sich höchstens für stark zerkleinerte Holzabfälle, nicht aber für das in der eigentlichen Holzdestillationsindustrie gebräuchliche Derbholz oder Scheitholz. Aber die Vorteile erscheinen gewiß in zu günstigem Licht, wenn mit einer Essigsäureausbeute von 12% ein zahlenmäßiger Vorteil der Schwalbeschen Naßverkohlung gegenüber einer Ausbeute des gewöhnlichen Holzdestillationsverfahrens von „3,5% Essigsäure aus Holz“ bei dem Vortrag Schwalbe im Zellstoffchemiker-Verein, Berlin, Dezember 1928, behauptet wurde. Bekanntlich unterscheidet sich Buchenholz, das mit anderen Laubhölzern das eigentliche Destillierholzmaterial der Trockendestillation ist, mit seiner bisher stets bekannten Ausbeute über 7 und 8% durchaus von den Nadelhölzern, von welchen z. B. Fichtenholz wirklich nur etwa 3,5% Essigsäure ergibt.

4. Zum Schluß die Holzimprägnierungsprobleme, die in Schwalbes Bemerkungen für uns am gnädigsten mit Überlassung des Erfinderruhms und der Patentanmeldung behandelt werden. Das Verfahren des Durchlaufenlassens von Imprägnierflüssigkeit durch frisch geschnittene, noch berindete Holzrollen ist nach unserer Ansicht und Versuchen mit Stangenhölzern keineswegs nur für wissenschaftliche Versuche, wie Schwalbe meint, geeignet, sondern z. B. für Grubenhölzer und nach neueren Versuchen von Forstassessor Ludwig im Tharandter Pflanzenchem. Institut und im Tharandter Lehrforstrevier wahrscheinlich auch für Leitungsstangen durchaus praktisch anwendbar, aber wie ich ausdrücklich erwähnte⁵⁾, nicht patentfähig, wie auch die Lebendimprägnierung und die im großen, aber bisher ohne Echtheitserfolg ausgeführte Lebendfärbung, weil diese Technik bereits von dem Botaniker Straßburger auch an Bäumen versucht worden war. Wenn die Hölzer etwa im ursprünglichen Naßzustand erhalten bleiben — nötigenfalls durch Einlegen in Wasser bis zur Tränkung mit Imprägnierlösung —, so ist eine Imprägnierung des Splintholzes ohne technische Großapparatur praktisch gut ausführbar. Desgleichen mit einer neuen Technik der „Lebendimprägnierung“ noch im Boden stockender Hölzer. Der Grund meiner Erwähnung hiesiger ehemaliger Versuche und der Richterschen Patentanmeldung ist nicht das von Schwalbe uns „gern überlassene“ Zielstreben, sondern der Wunsch, die fast fertige Untersuchung des Assessors Ludwig durchführen zu können, ohne Schwalbe auch noch auf diesem bei uns schon seit langer Zeit aufgenommenen Untersuchungsgebiet in die Quere zu kommen. Schwalbe beansprucht dagegen ein „Schnellverfahren für Druckimprägnierung von Stangenholzern“. Aber der Ruhm dieses technologischen Gedankens ist leider auch schon vorweg genommen, durch die bereits bekannten älteren Modifikationen des Boucherie-Verfahrens (Pfister, Schultz u. a.).

Meine Bezeichnung „Probleme der stofflichen Holzforschung“ dürfte es ohne weiteres erkennbar gemacht haben, daß — namentlich in einer solchen Übersicht über die aus eigenen Versuchen erkennbaren neuen Wege — zunächst nähere Einzelheiten und Zahlenreihen nicht angegeben werden konnten. Dies muß Einzelmitteilungen vorbehalten bleiben.

So bleibt denn nicht viel anderes von der Zerpflückung meiner holztechnischen Probleme II übrig, als der unerfreuliche Eindruck einer vermeidbaren Polemik, die zur Klarstellung der Sache mehr Zeit und Raum erforderte, als erwünscht ist.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1346 [1928].