

nen, sondern bei sehr mäßigen Temperaturen (180°) sofort abdestilliert werden. Die Ausbeuten an Essigsäure sind um die Hälfte höher, und Ähnliches gilt von der Holzgeist-Ausbeute, wie durch Versuche in halotechnischem Maßstabe in einer Versuchsanlage in Pirna bei der Firma Hoesch & Co., Sulfitcellulosefabriken, durch eine größere Reihe von Versuchen bewiesen worden ist<sup>8)</sup>.

Es ist zu hoffen, daß durch diese neue Modifikation der Verkohlung die in ihrer Wirtschaftlichkeit schwer bedrohte Holzverkohlungsindustrie wieder lebensfähig gemacht werden kann, um so mehr, als die Holzverkohlung nun nicht mehr auf Scheitholz als Rohstoff angewiesen ist, sondern auch Knüppel und Reisig verarbeiten kann; denn, um eine Naßverkohlung durchführen zu können, muß man ja das Holz so weit zerkleinern, daß es völlig von der Salzlösung durchdrungen werden kann. — Neben der Retortenverkohlung hat man für Holzabfälle, also minderwertiges Holz, versucht, das Schwelverfahren von der Braunkohle auf Holz zu übertragen, und hat transportable Apparatypen ersonnen, mit deren Hilfe es möglich sein soll, den Holzabfall im Walde schon zu erfassen und zur Verkohlung heranzuziehen.

Für die Nutzung von Industrieabfällen muß endlich der Verbrennung des Holzes gedacht werden<sup>9)</sup>. Man versucht angeblich gegenwärtig in Schweden mit Erfolg aus Sägemehl Briketts zu pressen, welche im Feuer beständig sind, also nicht zerfallen, und die sich in ihrem Preise billiger stellen als die Braunkohlenbriketts, die auf dem schwedischen Markte von Deutschland angeboten werden.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die endgültige Lösung einer Reihe von Problemen neue Zukunftsaussichten für eine Nutzbarmachung der minderwertigen Hölzer eröffnet. Es sind dies, um sie noch einmal zusammenzufassen: die Entrindung, die Erwei-

<sup>8)</sup> Vgl. auch Schwalbe, Papierfabrikant 27, 309—311 [1929].

<sup>9)</sup> Für die Verbrennung von Holzabfällen sind Dauerrostkonstruktionen, insbesondere in Sowjet-Rußland, entwickelt worden, neben den schon älteren Tiepenrostkonstruktionen.

chung des Holzes durch chemische Mittel und seine mechanische Zerfaserung, während bei anderen Verfahren: Holzverzuckerung, Naßverkohlung, Sulfitlaugenverkohlung, wesentliche technische Schwierigkeiten nicht mehr bestehen.

Es soll nun noch schließlich zusammengestellt werden, in welcher Weise die wichtigsten deutschen Holzarten: Fichte, Kiefer, Buche, am zweckmäßigsten verwertet werden. Von der Buche ist zu sagen, daß sie für die Herstellung von Holzstoff wegen ihrer Kurzfasrigkeit und in Rücksicht auf andere Umstände nicht geeignet erscheint, daß sie aber sehr wohl für die Gewinnung von Zellstoff für die Verzuckerung und Naßverkohlung in Frage kommt. — Von der Fichte ist festzustellen, daß sie in erster Linie für Holzstoff und Zellstoff Verwendung finden könnte, weil sich in viel Jahrzehnte langer Erfahrung der ganzen Welt herausgestellt hat, daß keine andere Holzart so vorzüglich für die Fasergewinnung geeignet ist wie gerade die Fichte. Man sollte also diese schon in den jugendlichen Stadien als ganz junge Durchforstungshölzer nach Entrindung auf Faserstoff verarbeiten, auch alles krummwüchsige Holz einer solchen Verwendung nach gehöriger Entrindung zuführen.

Die Kiefer könnte in ähnlicher Weise in erster Linie für Faserrohstoff genutzt werden, wenn es gelingt, sie in dem sogenannten Sulfitverfahren auf Faserstoff zu verarbeiten. Für Holzstoff erscheint sie in Rücksicht auf ihren Harzgehalt nicht so geeignet wie die Fichte. Selbstverständlich kann man sie zur Verkohlung und zur Verzuckerung ohne Schwierigkeit heranziehen. Die Aussichten für eine baldige bessere Verwertung der Brennholzknüppel und Reisisortimente sind also durchaus günstig. Gelingt es, diese minderwertigen Hölzer den gekennzeichneten Verwendungen zuzuführen, so wird damit gleichzeitig erreicht, daß der schon jetzt bestehende Mangel an Papierholz (Fichte) gemildert werden kann. Dies würde eine erhebliche Verminderung der Papierholzeinfuhr und damit eine Besserung der Handelsbilanz bewirken können, zum Nutzen der deutschen Forstwirtschaft, der Holzstoff- und Zellstoffindustrie und so auch zum Nutzen für die deutsche Volkswirtschaft. [A. 126.]

## Über die Kompressibilität des Äthylens.

Von H. DANNEEL, Münster, und HUGO STOLTZENBERG, Hamburg.

(Eingeg. 18. Juni 1929.)

Auf Anregung der Firma Stoltzenberg wurden von Prof. Hermann Richter in Hamburg eingehende und vielseitige Versuche über den Wert des Äthylens im Vergleich mit Acetylen für das Schweißen und Schneiden von Metallen angestellt. Das Ergebnis war in großen Zügen, daß sich Äthylen zum Schweißen von Leichtmetallen besser eignet als Acetylen, hauptsächlich, weil es eine sogenannte weichere Flamme gibt. Voraussetzung dafür ist die Verwendung geeigneter Brenner. Beim Schneiden bietet es gegenüber Acetylen gewisse wirtschaftliche Vorteile. Daher ist die Einführung des Äthylens in die Schweißindustrie als ein wertvoller Fortschritt zu buchen. Ein Vorteil ist, daß die Gasflaschen mehr Äthylen aufnehmen als Acetylen, auf Calorien berechnet.

Es zeigte sich nämlich bei den technischen Füllungen der Gasflaschen, daß das Äthylen sich in den in

Frage kommenden Druckgebieten weit leichter komprimieren läßt, als die Gastheorie es voraussehen läßt. Man kann 14—15 kg Äthylen in eine normale Gasflasche von etwa 40 l einfüllen, ohne die vorgeschriebene Druckgrenze von 190 at bei 40° zu überschreiten. Das sind etwa 5000 Mol, d. h. 12,5 Mol pro Liter, die nach dem Gasgesetz  $p \cdot v = R \cdot T \cdot n$  bei 15° etwa 300, bei 40° einen Druck von 320 at haben sollten. Es tritt also bei der Kompression neben den in der Nähe des kritischen Punktes üblichen Abweichungen von normalem Verhalten noch eine weitere durch eine reversible Assoziation der Äthylenmolekeln verursachte Abweichung ein. Das wurde schon von A m a g a t in seinen klassischen Messungen<sup>1)</sup> festgestellt. Die dort und auch sonst viel gebrauchte Form der tabellarischen Niederlegung, die Werte von  $p \cdot v$  als Funktion von  $p$  angibt,

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (6) 29, 68 [1893].

bezogen auf den Druck von 1 g bei 0° und 760 mm Hg, ist an sich schon recht unübersichtlich, besonders aber für den vorliegenden Zweck. A m a g a t s Zahlen erstrecken sich über die Temperaturen von 0° bis 198,5° und bis zu 1000 at, geben aber in dem uns interessierenden Gebiet zu wenig Kurvenpunkte, nämlich nur solche von 50 zu 50 at und von 20 zu 20°. Es zeigte sich denn auch, daß die Kurven einen anderen Verlauf nehmen, als man erwartete, denn sie wiesen Umkehrpunkte auf, die man aus den Kurven von A m a g a t nicht erkennt (s. Landolt-Börnstein). Im allgemeinen sind auch die von uns gefundenen Drucke um einige Prozente höher, als sie A m a g a t angibt.

Unsere den vorhandenen Mitteln angepaßte Meßweise war sehr einfach, die ihr anhaftende Ungenauigkeit wurde durch eine große Zahl von Beobachtungen wettgemacht, und zwar, wie die resultierenden Kurven zeigen, anscheinend ziemlich vollständig. Die Messungen geschahen in fünf je etwa 2 l fassenden Stahlflaschen, die amtlich auf 225 at geprüft waren. Eigengewicht und Volumen der Flaschen wurden durch Wägung mit Wasser, ferner mit Luft von Atmosphärendruck, von 0,1 und von 0,01 at, weiter durch immer wiederkehrende Kontrolle während der Messungen genau festgestellt, die Genauigkeit der daraus auf Luftleere extrapolierten Zahlen dürften den Inhalt auf zehntel cm<sup>3</sup>, das Flaschengewicht auf zehntel Gramm sicher ergeben. Der Volumeninhalt der sorgsam geeichten Manometer, der etwa 17,3 cm<sup>3</sup> betrug, wurde natürlich in Rechnung gestellt.

Bei der Durchführung der Messungen wurden allerlei Vorsichtsmaßregeln angewendet, von denen einige sicherlich in Anbetracht der sonstigen Versuchsgenauigkeiten, die nun einmal der Methode anhaften, nicht nötig gewesen wären. Es kostete aber weniger Zeit und Mühe, diese Vorsichtsmaßregel bei allen Versuchen anzuwenden, als durch besondere Versuchsreihen ihren möglichen Einfluß zu ermitteln. Es handelte sich hier ja auch nicht um die Ausarbeitung einer Methode, sondern nur um die Resultate. Der Gang war folgender:

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Flasche (es kamen deren immer zwei gleichzeitig zur Beobachtung) mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° evakuiert, mit Äthylen von Atmosphärendruck gefüllt, nochmal evakuiert und zur Kontrolle in diesem Zustand noch einmal gewogen, an eine Äthylenflasche von 40 l geschraubt und mit dem Gas von etwa 150 Atmosphärendruck gefüllt. Die 40-l-Flasche wurde dabei auf den Kopf gestellt, weil sich erfahrungsgemäß die Verunreinigungen im oberen Teil der Flasche anreichern, wenn die Temperatur unter 10° liegt, wohl infolge teilweiser Verflüssigung. Das Manometer wurde an die Meßflasche angeschraubt, die Verbindung zwischen Flascheninnerem und dem Manometer hergestellt und die Flasche in ein großes Wasserbad versenkt, das sich durch Einblasen von hochgespanntem Dampf heizen ließ. Die Temperatur wurde schrittweise erhöht, eine Weile konstant gehalten, was durch Dosierung der Dampfzufuhr sehr leicht gelang; Temperatur und Druck wurden abgelesen, es wurde weiter erhitzt, wieder abgelesen, und so fort, bis man zu etwa 200 at gelangte. Die Messungen wurden bei absteigender Temperatur wiederholt. Die Flasche wurde nach Entfernung des Manometers außen sorgfältig gewaschen und getrocknet; ihr Gewicht wurde bestimmt und damit die in ihr enthaltene Gewichtsmenge Äthylens ermittelt. Man ließ nun einen Teil des Äthylens abblasen, wieder wurde gewogen, die Flasche kam wieder in das Wasserbad, und die Versuchsreihe wurde bei auf- und absteigender Temperatur wiederholt, und so fort, bis die Flasche einen Druck von nahezu einer Atmosphäre bei etwa 15° zeigte. Das abgeblasene Gas wurde zuerst häufiger analysiert, später bei jeder Neufüllung nur einmal, da kaum Differenzen beobachtet wurden. Im Durchschnitt ergab sich folgende Zusammen-

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
97,0	0,3	0,6	1,32	0,7	Vol.-%
97,8	0,305	0,47	1,322	0,056	Gew.-%

Auf diese Weise wurde mit allen fünf Flaschen mehrfach hantiert, so daß eine große Anzahl zusammengehörender Werte von Flaschenfüllung in Gramm Äthylen, von Druck und von Temperatur erhalten wurde. Für den vorliegenden technischen Zweck hätten weniger Bestimmungen genügt, die Herren von der amtlichen Flaschenprüfung wollten aber zuverlässige Werte haben, und da die Versuchsanlage nun einmal stand, entschloß man sich, die unvollständigen Zahlen von A m a g a t zu ergänzen oder zu verbessern.

Die erste störende Erfahrung war die, daß der Druck bei ansteigender Temperatur stets um einige Prozente niedriger befunden wurde als bei absteigender. Als Ursache wurde eine sehr langsame Einstellung des thermischen Gleichgewichtes erkannt, d. h. man hatte vor der Ablesung nicht lange genug gewartet. Folgender Versuch zeigt das:

Wartezeit	0	¼	½	1	2	3	4	5	7	Std.
p =	76,8	77,9	78,6	79,5	80,7	81,4	81,8	82,0	81,9	

Die Messung betrifft eine Flasche, der man durch Abblasen Äthylen entnommen hatte, um den Druck von 120 at auf 80 herunterzubringen, und die man dann in das 15° warme Wasserbad brachte, das man auf 21,5° aufheizte. Mit den Ablesungen wurde begonnen, als das Wasserbad die 21,5° erreicht hatte. Es war dies ein besonders krasser Fall.

Das Nachhinken der Temperatur ist bei niedrigen Temperaturen natürlich am stärksten, Versuche zwischen 0° und 10° gaben auch nach 24 h noch keine Konstanz, so daß alle Messungen unter etwa 14° verworfen wurden. Im übrigen wurde nun außer dem in dem Wasserbade schwimmenden Thermometer ein zweites benutzt, das fest an die Flasche gelegt und mit Aluminiumfolie bedeckt wurde; dann wurde so lange mit der Ablesung gewartet, bis beide Instrumente auf 0,1° übereinstimmten. Zur Beleuchtung der Meßgenauigkeit mögen folgende Zahlen dienen: Die Flaschen wurden auf 0,05 g genau gewogen, die Menge des darin befindlichen Äthylens also ebenso, so daß bei schwachen Füllungen ein Wägefehler von ¼% möglich war. Die Ablesungen der Drucke waren auf etwa 0,1 at genau, ebenso der Temperatur auf 0,1°.

Als ein die Aufstellung der Kurven sehr erleichternder Umstand, der auch aus den Zahlen von A m a g a t hervorgeht, wurde festgestellt, daß bei allen Füllungen

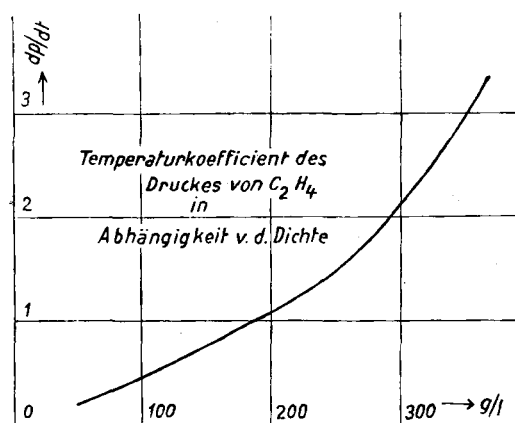


Abb. 1.

(Gramm Äthylen pro Liter) die Temperaturabhängigkeit eine gerade Linie ist, eine durch unsere Messungen sehr scharf bewiesene Tatsache. Dadurch wurde es möglich, auf bestimmte Temperaturen zu interpolieren, wenn die Messungen bei Temperaturen gemacht waren,

die etwas davon abwichen. Der Temperaturkoeffizient des Druckes,  $dp/dT$ , nimmt mit der Dichte des Äthylens sehr zu. Diese Abhängigkeit läßt sich gleichfalls durch eine stetige Kurve darstellen, die die Beobachtungen genau genug deckt, um auch sie zur Interpolation verwenden zu können. Abb. 1 zeigt diese Abhängigkeit für 97%iges Gas.

Es galt nun noch, die an 97%igem Äthylen gefundenen Werte auf reines Äthylen umzurechnen. Das ist möglich, wenn man annimmt, daß die verunreinigenden Gase sich in diesen Verdünnungsgebieten wie ideale Gase verhalten, was bei hohen Drucken des Gesamtgases wohl nicht genau stimmt; aber, da es sich um Korrektionswerte zweiter Ordnung handelt, können sich keine großen Fehler einschmuggeln. Die Mengen der miteingeschlossenen Gase in Mol wurden berechnet, und danach ihr Partialdruck, dieser dann von den Drucken der Tabelle für 97%iges Äthylen abgezogen. So ist die Tabelle und die Kurvenschar der Abb. 2 zustande gekommen.

Druck des Äthylens als Funktion der Temperatur und der Dichte.

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> g/l	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Mol/l	Druck in Atmosphären bei den Temperaturen:							dp dt
		15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	
30	1,070	21,2	21,8	22,5	23,2	23,8	24,5	25,1	0,13
40	1,426	27,1	27,9	28,8	29,6	30,5	31,3	32,2	0,17
50	1,782	31,9	32,9	33,8	34,7	35,8	36,8	37,8	0,20
60	2,140	36,2	37,3	38,5	39,6	40,7	41,8	43,1	0,23
70	2,500	40,0	41,3	42,6	44,0	45,3	46,7	48,0	0,27
80	2,850	43,0	44,6	46,2	47,8	49,4	51,0	52,6	0,32
90	3,21	45,7	47,5	49,3	51,1	53,0	54,9	56,8	0,37
100	3,565	47,9	50,0	52,1	54,3	56,4	58,5	60,6	0,43
110	3,92	49,6	52,0	54,5	56,9	59,3	61,8	64,3	0,49
120	4,275	51,0	53,7	56,5	59,3	62,1	64,9	67,6	0,555
130	4,63	52,1	55,2	58,3	61,5	64,7	67,8	70,9	0,625
140	5,00	53,0	56,5	59,9	63,3	66,8	70,3	73,8	0,695
150	5,35	53,6	57,4	61,1	64,9	68,7	72,5	76,3	0,755
160	5,71	54,1	58,1	62,2	66,2	70,3	74,4	78,5	0,815
170	6,07	54,5	58,8	63,2	67,5	71,8	76,3	80,6	0,87
180	6,42	55,0	59,7	64,5	69,2	73,9	78,6	83,4	0,94
190	6,775	55,4	60,4	65,5	70,6	75,6	80,7	85,7	1,01
200	7,13	55,8	61,1	66,5	71,9	77,3	82,7	88,1	1,075
210	7,48	56,2	61,9	67,6	73,3	79,1	84,8	90,5	1,145
220	7,84	56,7	62,8	68,9	75,0	81,1	87,2	93,3	1,22
230	8,20	57,4	63,8	70,3	76,7	83,2	89,7	96,2	1,295
240	8,56	58,3	65,1	72,0	78,8	85,7	92,6	99,5	1,375
250	8,92	59,3	66,6	74,0	81,3	88,6	95,9	103,2	1,46
260	9,27	60,5	68,4	76,3	84,2	92,1	100,0	107,9	1,59
270	9,62	62,0	70,6	79,1	87,7	96,2	104,7	113,3	1,71
280	10,00	64,0	73,1	82,3	91,4	100,6	109,8	119,0	1,84
290	10,34	66,8	76,7	86,5	96,4	106,3	116,2	126,1	1,98
300	10,70	70,1	80,8	91,4	102,1	112,7	123,4	134,1	2,13
310	11,05	73,8	85,2	96,6	108,1	119,5	130,9	142,4	2,29
320	11,41	78,0	90,3	102,6	114,9	127,2	139,5	151,8	2,46
330	11,77	83,2	96,4	109,6	122,9	136,1	149,3	162,4	2,64
340	12,12	89,8	104,0	118,1	132,3	146,4	160,5	174,7	2,83
350	12,48	97,9	112,8	127,7	142,6	157,5	172,3	187,3	2,98
360	12,84	107,1	123,0	138,9	154,8	170,7	186,6	202,5	3,18

Man sieht an den Kurven die starke Einbuchtung, die weit größer als bei vielen anderen Gasen ist, bei denen die van der Waalsche Konstante hoch liegt, z. B. wie beim Kohlenoxyd. Der große Temperaturkoeffizient hängt mit der großen Dilatationswärme des Äthylens in zu erwartendem Sinne zusammen.

Messungen mit reinem Äthylen verboten sich wegen der Schwierigkeit der Beschaffung in so großen Mengen, wie eine Meßweise, wie wir sie anwandten, verlangt. Die Tabelle ist ein Produkt geworden, dem einige Interpolationen und Umrechnungen anhaften, so daß neue

Messungen wohl kleine Änderungen bringen können, aber wohl kaum große.

Man kann an die Kurven eine Anzahl theoretischer Erörterungen anknüpfen, den Assoziationskoeffizienten berechnen, die Funktion zwischen  $p$  und  $p \cdot v$  formulieren, die van der Waalschen Größen  $a$  und  $b$  berechnen usw. Wir werden uns freuen, wenn irgend jemand sich der Mühe unterzieht.

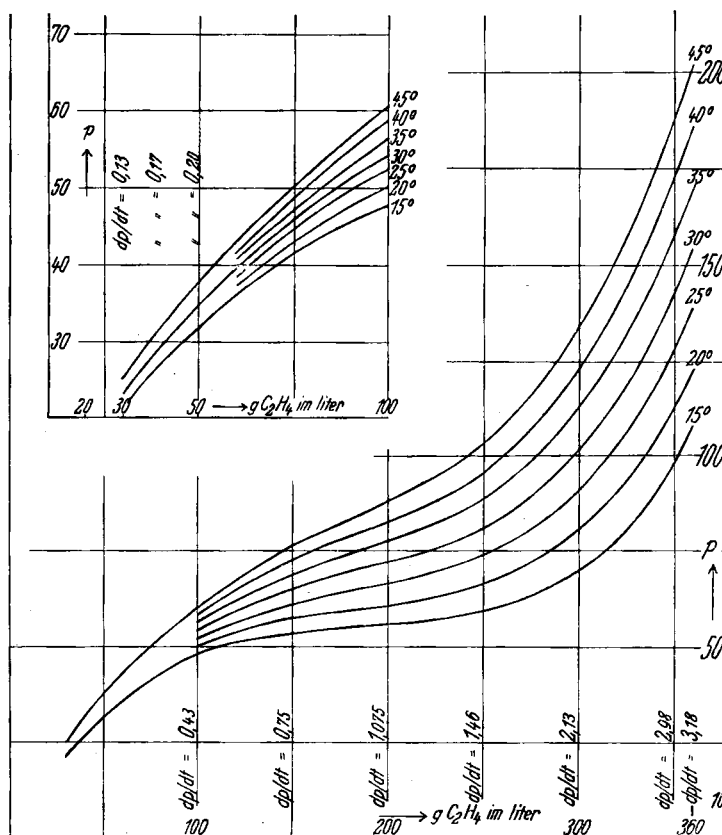


Abb. 2.

### Zusammenfassung.

Da Versuche ergeben hatten, daß das Äthylen zum Schweißen und Schneiden der Metalle in manchen Fällen geeigneter ist als Acetylen, stellten Verfasser sich die Aufgabe, diejenige Äthylenmenge zu bestimmen, die man in einer Gasflasche von 40 l versenden kann, ohne daß der Druck bei 40° die als Maximum vorgeschriebenen 190 at überschreitet.

Die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur wurde bei verschiedenen Dichten des Äthylens bestimmt.

$dp/dt$  ist bei allen Gasdichten eine lineare Funktion. Der Temperaturkoeffizient steigt aber stark beschleunigt mit der Dichte des Gases.

Die erhaltenen Werte weichen etwas von den in die Tabellensammlungen übergegangenen Werten von Amagat ab.

Die Isothermen des Druckes steigen mit zunehmender Dichte des Gases zunächst schnell, aber verzögert, durchlaufen einen Wendepunkt, um dann stark beschleunigt zu steigen.

Es wurde aus den Messungen durch Interpolation eine Tabelle nebst Kurvenschar aufgestellt, die den Druck des Äthylens für die Dichten von 30 bis 360 g/l bei den Temperaturen 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45° wiedergibt.

[A. 116.]