

Neuzeitliche Herstellungsverfahren für absoluten Alkohol.

Unter diesem Titel veröffentlicht K. R. Dietrich in der „Ztschr. f. angew. Chem.“ 1930, Heft 2, Seite 40, einen Aufsatz, der sich u. a. auch mit meinem Kalkdruck- und Benzoldruckverfahren beschäftigt. Auf diese Ausführungen habe ich folgendes zu erwideren:

Das Kalkdruckverfahren wurde von Peters und v. Keubler ausgearbeitet. Die Reinigung des entwässerten Alkohols von suspendierten Kalkteilchen bildet heute einen Bestandteil des Verfahrens und ist weder schwierig noch kostspielig. Sie wird erreicht durch einfaches Überdestillieren des entwässerten Alkohols. In dem Dampfverbrauch von 70 kg/100 l Alkohol abs. ist der Aufwand für diese zweite Destillation miteinbezogen¹⁾. Daß Methylalkohol nicht durch gebrannten Kalk entfernt werden kann, ist selbstverständlich, er kann aber aus dem entwässerten Alkohol durch Rektifikation als Vorlauf leicht abgeschieden werden, zweckmäßig während der oben erwähnten zweiten Destillation. Diese letztere Aufgabe hat bisher keine praktische Bedeutung erlangt, da der entwässerte Alkohol zu motorischen Zwecken verwendet wird, wo der Methylalkohol nicht stört. Das Kalkverfahren wird dann vorgezogen, wenn es sich um kleinere Tagesleistungen handelt und eine Verwendung für den verbrauchten Kalk vorhanden ist. Das Kalkdruckverfahren bedeutet gegenüber dem alten Kalkverfahren einen bedeutenden Fortschritt. Die Kalkdruckapparatur hat einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht. Die erste Kalkdruckanlage wird eben in einer Schweizer chemischen Fabrik aufgestellt.

Was das azeotropische Destillationsverfahren unter Druck anbetrifft²⁾, so ist richtig, daß nach Abschluß der vorgesehenen Versuche die erste Versuchsanlage stillgelegt wurde, um die darin gewonnenen Erfahrungen in einer Neuanlage, die z. Zt. aufgestellt wird, zu verwerten. Außerdem ist inzwischen in England eine Benzoldruckanlage aufgestellt worden und seit Juli 1929 in Betrieb. Über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, das den Erwartungen voll entsprochen hat, werden genaue Angaben zu gegebener Zeit von mir veröffentlicht werden.

E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt.

Auf die Zuschrift der Firma E. Merck, Darmstadt, habe ich folgendes zu erwideren:

Die Firma E. Merck bestreitet, daß die Entfernung des Kalks aus dem nach dem Kalkdruckverfahren hergestellten absoluten Alkohol Schwierigkeiten bietet und erhebliche Mehrkosten verursacht. Sie gibt aber gleichzeitig zu, daß der bereits verflüssigte absolute Alkohol zwecks Entfernung des Kalks nochmals über eine Kolonne abdestilliert werden muß. Daß dies eine Schwierigkeit bedeutet, geht daraus hervor, daß nach den vorliegenden Erfahrungen bei dieser Destillation besondere Vorsicht anzuwenden ist, damit nicht nochmals geringe Kalkmengen in das Destillat mit übergehen.

Diese nochmalige Destillation muß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigen. In der Regel wird eine mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne verwendet. Zum Überdestillieren von 100 l absolutem Alkohol über eine solche Kolonne sind erfahrungsgemäß etwa 30 kg Dampf erforderlich. Da für die Entwässerung und Reinigung (Befreiung von Kalkteilchen) des Alkohols ein Dampfverbrauch von insgesamt 70 kg für 100 l absoluten Alkohol von der Firma E. Merck angegeben wird, so bleiben für den Entwässerungsprozeß nur etwa 40 kg Dampf. Nach den Erfahrungen mit der bisherigen Merckschen Kalkdruckapparatur reicht aber diese Dampfmenge nicht für den Entwässerungsprozeß aus. Tatsächlich ist demnach die nochmalige Destillation kostspieliger, als es in den Angaben der Firma zum Ausdruck kommt. Ich muß also meine Behauptung, daß die Entfernung des Kalks aus dem nach dem Kalkdruckverfahren gewonnenen Alkohol schwierig und kostspielig ist, aufrechterhalten.

„Daß Methylalkohol nicht durch gebrannten Kalk entfernt werden kann“, darf als allgemein bekannt vorausgesetzt werden.

¹⁾ S. Chem. Apparatur 1929, 33. Das Kalkdruckverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol.

²⁾ S. Chem. Apparatur 1928, 205. Die Grundlagen der Sprit-Benzol-Destillation unter Druck, zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol.

Der Angabe der Firma Merck, daß die Abscheidung des Methylalkohols durch Destillation über eine Kolonne erfolgen kann, ist zuzustimmen; der Destillationskoeffizient beträgt bei einem Gehalt bis zu 4% Methylalkohol nach Bergström³⁾ 1,6. Allerdings wird der Methylalkohol als Vorlauf nicht so leicht abzuziehen sein, wie man es nach den Ausführungen der Firma Merck annehmen könnte. Man wird sich dazu einer entsprechend hohen Rektifizierkolonne bedienen müssen. Es ist zu dieser Destillation nach praktischen Erfahrungen für je 100 l absoluten Alkohol eine Dampfmenge von mindestens 150 kg erforderlich. Wenn es sich also darum handelt, methylalkoholfreien absoluten Alkohol aus Sulfitspirit herzustellen, arbeitet das Kalkdruckverfahren wesentlich unwirtschaftlicher als die azeotropischen Verfahren. Daß „darin ein Mangel besteht“, wie ich in meinen früheren Ausführungen hervorhob, kann nicht bestritten werden. In diesem Zusammenhang ist die Angabe von D. B. Keyes⁴⁾ zu erwähnen, wonach in den Vereinigten Staaten von Amerika die azeotropischen Verfahren, insbesondere das Rodебуш-Verfahren, zur Herstellung von absolutem Alkohol bevorzugt werden.

Die Angaben der Firma Merck über ihr Benzoldruckverfahren bringen gegenüber meinen Ausführungen nichts Neues. Es wäre zu begrüßen gewesen, wenn die Firma meine Angaben durch Zahleumaterial über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergänzt hätte.

Dr. K. R. Dietrich.

Zu der Erwiderung von K. R. Dietrich bemerke ich folgendes:

Mit einem trüben Destillat ist bei jedem Verfahren zu rechnen, das Alkohol mit gebranntem Kalk entwässert. Diese Tatsache ist als gesetzmäßige Erscheinung bekannt und mehrfach beschrieben worden⁵⁾. Bei dem Kalkdruckverfahren kann der Dampfaufwand für die dadurch notwendige einfache zweite Destillation sogar ganz gespart werden, wenn sie nach dem englischen Patent 38 968/29 ausgeführt wird.

Die Behauptung, daß für den Entwässerungsprozeß allein in meiner Apparatur mehr als 40 kg Dampf für 100 l Alkohol abs. gebraucht werden, ist unzutreffend. Meine Angaben beruhen auf Messungen, die von ausübenden Firmen und mir gemeinsam vorgenommen wurden. Nur solche Messungen erkenne ich an.

Die Abscheidung von Methylalkohol (Kp. = 65°) aus wasserfreiem Athylalkohol (Kp. = 78°) ist sehr viel leichter als aus 94% Spiritus. Wird dabei nach meiner Betriebsvorschrift verfahren, so ist dafür ein Bruchteil der von Dietrich genannten Dampfmenge erforderlich, da nur der Vorlauf über die Rektifizierkolonne abgezogen wird.

Im Interesse einer objektiven Berichterstattung wäre es wünschenswert gewesen, wenn sich der Verfasser vorher auch bei mir über Leistung und Möglichkeiten des Verfahrens erkundigt hätte. Die Auseinandersetzung ist damit für mich abgeschlossen.

E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt.

Die Firma Merck weist darauf hin, daß nach den Angaben der englischen Patentanmeldung 38 968/29 (deutsche Priorität 10. Januar 1929)⁶⁾ der Dampfverbrauch fortwährt, der für die zweite Destillation des absoluten Alkohols zur Entfernung der noch vorhandenen Kalkteilchen aufzuwenden ist. Aus dieser Mitteilung geht nur zu deutlich hervor, daß man auch anderenorts den von mir neben den Vorteilen stets betonten Nachteil des Kalkdruckverfahrens erkannt und Mittel und Wege gesucht hat, den Mangel zu beseitigen und den Dampfverbrauch damit zu verringern. Hierin ist nur eine Bestätigung der von mir geäußerten Ansicht über den Nachteil der Kalkverfahren einschließlich des Kalkdruckverfahrens zu erblicken.

In diesem Zusammenhang möchte ich noch erwähnen, daß die oben genannte englische Anmeldung von mir nicht berücksichtigt werden konnte, da sie erst nach Fertigstellung

³⁾ Bergström, Papierfabrikant 7, 1314 [1909]; 8, 506 [1910]; 10, 677 [1912]. Erik Hägglund, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol, 1915, S. 36. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

⁴⁾ Ind. Engin. Chem. 21, 11 [1929].

⁵⁾ D. R. P. 386 028, Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 1924, 351.

⁶⁾ Ztschr. Spiritusind. 1930, Nr. 7, S. 46.

meiner Abhandlung ausgelegt worden ist (19. Dezember 1929). Das Patent ist übrigens von der Zellstoff-Fabrik Waldhof und O. Lührs angemeldet und nicht etwa ein Bestandteil des der Firma Merck gehörenden Patentes auf das Kalkdruckverfahren.

Die Angaben der Firma Merck über den Dampfverbrauch ihres Kalkdruckverfahrens mögen in einzelnen Fällen zutreffen. In den meisten Fällen ist aber ein höherer Dampfverbrauch als 70 kg/100 Liter absoluter Alkohol für die Entwässerung und die zweite Destillation von den Laugenbrennereien festgestellt worden.

Soviel man aus den unbestimmten weiteren Angaben der Firma Merck entnehmen kann, glaubt die Firma, den Methylalkohol aus dem Sulfitsprit dadurch entfernen zu können, daß sie einen Teil der während des Entwässerungsprozesses in dem Dampfraum der Druckblase sich bildenden Dämpfe als Vorlauf abzieht. Es ist richtig, daß ein Teil der Vorlaufverunreinigungen des Sulfitsprits auf diese Weise abgeschieden werden kann. Dieser enthält jedoch zum größten Teil die leichtsiedenden Vorlaufverunreinigungen (Aldehyde usw.) und nur zum kleinen Teil Methylalkohol. Nach den in Schweden gemachten Erfahrungen gelingt durch diese Maßnahme bei den dort angewandten Kalkverfahren keineswegs die restlose Abscheidung des Methylalkohols. Sofern es sich also darum handelt, methylalkoholfreien absoluten Alkohol aus Sulfitsprit herzustellen, wird man den absoluten Alkohol unter einem entsprechenden Dampfaufwand zum Schluß über eine verhältnismäßig hohe Rektifizierkolonne schicken müssen, wie ich es bereits in meiner ersten Erwiderung angedeutet habe. Ich bedaure es sehr, daß die Firma Merck gerade diesen Teil ihrer Erwiderung in eine so unbestimmte, für eine wissenschaftliche Diskussion wenig geeignete Form gebracht hat.

Es war im übrigen für mich keine Veranlassung gegeben, mit der Firma Merck wegen der Einzelheiten des Kalkdruckverfahrens in Verbindung zu treten, da mir diese zur Genüge bekannt sind.

Die Angelegenheit dürfte damit erschöpfend behandelt worden sein, so daß sich für mich eine weitere Erörterung erübrigt.

Dr. K. R. Dietrich.

Auch eine Entdeckung!

Im Verlage der „Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, U.S.A.“ ist unter dem Titel „Handbook of Chemistry and Physics“ ein Werk erschienen, das unserem deutschen „Chemiker-Kalender“ ungefähr gleicht.

Die Aufmachung des in 13. Auflage vorliegenden Buches ist recht gut, es kostet im Ledereinband 5 Dollar, für Studenten, was recht beachtbar ist, jedoch nur 2 Dollar 50 Cents. Als Autoren dieses Handbuches haben neben einer Reihe von nicht besonders genannten Mitarbeitern „Charles D. Hodgman, M. S. Associate Prof. of Physics at Case School of Applied Science“ und „Norbert A. Lange Ph. D. Assistant Prof. of Organic Chemistry at Case School of Applied Science“ gezeichnet.

Recht eigenartig müssen die geographischen Kenntnisse dieser Verfasser über Deutschland sein, denn auf Seite 160 des Handbuches ist unter dem Kapitel „Elemente“ bei dem Element Masurium folgendes zu lesen: „Masurian, province formerly belonging to Germany“, zu deutsch „ehemalige deutsche Provinz“. Man könnte annehmen, daß die Verfasser vielleicht Masuren mit dem abgetretenen Posen verwechselt haben, was ja immerhin möglich wäre, da der Name Masuren im Auslande nicht allzubekannt ist.

Nun steht aber eigentümlicherweise auf Seite 164 bei dem Element Rhenium ebenfalls als Zusatz: „Rhine province formerly belonging to Germany“. Sollten tatsächlich die Verfasser nicht gewußt haben, daß die Rheinprovinz trotz feindlicher Besetzung deutsches Land ist und bleiben wird? Sollten die Verfasser sich in der Tat so wenig mit den geographisch-politischen Ereignissen der letzten 10 Jahre befaßt haben? Oder liegt eine Absicht darin? Ich kann es nicht glauben, denn Tausende von Amerikanern kommen doch in jedem Jahre an den deutschen Rhein und darunter sicher auch Chemiker, die gelegentlich auch mit dem Handbuche zu tun haben und beim Lesen hoffentlich mit dem Kopf schütteln, wie Schreiber dieser Zeilen. Dr.-Ing. Fr. Hildebrandt, Hannover.

Forderung der fachmännischen Leitung von pharmazeutischen Fabriken.

Von Dr. A. Friedländer, Nürnberg.

Vor einigen Jahren erließ das Reichsministerium des Innern an die Verbände der interessierten Berufskreise eine Anfrage über die künftige Regelung des Arzneimittelwesens. Von der pharmazeutischen Industrie wurde dabei die Forderung aufgestellt, nur solche Herstellungsstätten, welche unter der Leitung eines Fachmannes stehen, sollten die Genehmigung zur Herstellung von Arzneimitteln erhalten. Unter Fachmann wurde dabei ein Chemiker oder Apotheker verstanden, evtl. auch ein Arzt, wenn er sich noch besondere Spezialkenntnisse verschafft.

In der jüngsten Zeit wurde nun von verschiedenen Apothekenkammern die Forderung aufgestellt und an die Regierungsstellen weitergeleitet, die Arzneimittelfabriken müßten der Leitung eines approbierten Apothekers unterstellt werden, und es müßte auch ähnlich, wie dies bei den Apotheken der Fall ist, eine in gewissen Abständen wiederholte Revision stattfinden. Auch diese Kontrolle müßte durch einen Apotheker vorgenommen werden.

Es handelte sich ursprünglich um einen Beschuß der Apothekenkammer Hessen-Nassau. In der Sitzung der Apothekenkammer der Provinz Brandenburg und der Stadtgemeinde Berlin am 6. November lag folgender Antrag gleichfalls vor und wurde auch von dieser Apothekenkammer angenommen¹⁾:

Überwachung der chem.-pharm. Fabriken (Antrag der Apothekenkammer Hessen-Nassau).

1. Die Laboratorien der chem.-pharm. Fabriken werden unter die Leitung eines Apothekers gestellt; nur diese Fabriken dürfen Arzneien herstellen.

2. Die Laboratorien dieser Fabriken werden ebenso wie die Laboratorien der Apotheken durch den pharmazeutischen Bevollmächtigten regelmäßig besichtigt und müssen zweckentsprechend eingerichtet sein.

3. Diese Fabriken dürfen nicht freigegebene Arzneistoffe und Arzneimischungen nicht an Kleindrogisten verkaufen. Der pharmazeutische Bevollmächtigte hat sich durch Einsicht in die Verkaufsbücher bei seinen Besichtigungen zu überzeugen, ob diese Bestimmung durchgeführt wird.

Dem Antrag betr. Überwachung der chem.-pharm. Fabriken hat sich die Apothekenkammer der Provinz Niederschlesien in ihrer Sitzung vom 28. November 1929, die Apothekenkammer der Provinz Hannover in ihrer Sitzung vom 2. Dezember 1929 angeschlossen.

Es gibt unter den Apothekern viele, die — durch besondere persönliche Fortbildung — über große Kenntnisse verfügen, andere, die eine besondere Veranlagung und einen wertvollen Ideenreichtum besitzen. Demgegenüber ist jedoch festzustellen, daß die übliche Ausbildung des Apothekers auf rein chemischem Gebiete durchaus nicht vollständig ist; auf organischem Gebiete kann man wohl sagen, daß sie über gewisse Anfangsgründe nicht hinausgeht. Es ist dies ja nach der Kürze der darauf verwandten Ausbildungszeit selbstverständlich.

Auf der anderen Seite muß sogar der Chemiker nicht selten sich noch eine Spezialausbildung verschaffen, wenn er sich auf dem Gebiete der Arzneimittelherstellung betätigen oder eine leitende Anstellung erringen will. Man darf also sagen, daß der Apotheker ohne besondere chemische Ausbildung nicht in der Lage sein wird, einen großen Teil der heute von den Arzneimittelfabriken ausgeführten Arbeiten zu bewältigen. Ich möchte nur auf schwierige Isolierungsvorgänge, auf die zielbewußte Synthese chemischer Verbindungen, auf die Herstellung neuer Organpräparate usw. hinweisen.

Es ist demnach doch eine etwas weitgehende Forderung, zur Leitung solcher Betriebe allein dem Apotheker auszuversehen und den Chemiker auszuschalten.

Die Apotheker stellen in ganz berechtigter Weise die Forderung auf, daß die Revision der Apotheken nicht durch

¹⁾ Pharmaz. Ztg. 74, 1451 [1929].