

Die Verkohlung minderwertiger Holzsortimente und des Abfallholzes.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE und Dr. KARL-ERIK NEUMANN.

Aus dem Holzforschungsinstitut der Forstlichen Hochschule Eberswalde.

(Eingeg. 30. Januar 1935.)

Beim Schlagen der Stämme und deren Zurichten („Ablängen“ usw.) für den Transport bleiben im Walde erhebliche Anteile des Holzmaterials, mindestens 25, ja bis zu 50%, als minderwertige Wipfel, Äste und Reisig zurück. Es lohnt oftmals nicht einmal das „Aufsetzen“ von Knüppel- und Reisigholz für den Verkauf. Bei der Verarbeitung des Werkholzes in den Werkstätten der holzverarbeitenden Handwerke und Industrien entsteht allerlei schwer verwertbarer Holzabfall, insbesondere Sägemehl. Die Nutzbarmachung solcher Holzabfälle aller Art ist ein überaus schwieriges Problem der Forstwirtschaft und der Industrien. Durch die Köhlerei im Walde, ebenso auch durch die industrielle Retortenverkohlung ist im allgemeinen nur die Verarbeitung des Scheitholzes wirtschaftlich möglich, während das krummwüchsige und kleinstückige Holzmaterial nicht mehr mit irgendwelchem Nutzen verkohlt werden kann. Bei der großen volkswirtschaftlichen Bedeutung des gekennzeichneten Problems ist es seit 1922 in der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie, seit 1930 in dem daraus hervorgegangenen Holzforschungs-Institut der Forstlichen Hochschule zu Eberswalde vielfach bearbeitet worden. Über die Ergebnisse soll in Rücksicht auf den Übertritt des einen von uns (*Schwalbe*) in den Ruhestand nachstehend abschließend berichtet werden.

I. Die Naßverkohlung von Holz.

Bei der üblichen Verkohlung wird nach Erreichung der Temperatur von 270° eine exotherme Zersetzungreaktion ausgelöst. Bevor jedoch diese Temperatur erreicht wird, vergeht lange Zeit, da es schwierig ist, die Holzscheite auf diese Temperatur zu erhitzten. Nicht nur die das Holzstück umspülende Luft, sondern auch die Holzsubstanz selbst sind schlechte Wärmeleiter, zudem sind die Holzmembranen mit Zellräumen und Gefäßen (Capillaren) durchsetzt. So kann es vorkommen, daß die Retortenwand schon nahezu glühend (500°) ist, wenn im Innern der Holzstücke noch Temperaturen von 60—70° gemessen werden können. Die Verkohlungszeit ist denn auch eine sehr lange, bei der Retortenverkohlung 48—72 h, bei der Meilerverkohlung im Walde 8 Tage und mehr. Um bei der Verkohlungsreaktion eine bessere Wärmeleitung zu erzielen, wandte *Bergius* ein wäßriges Medium an. Er konnte bei 300—360° und bei allerdings sehr hohen Drucken von 100—150 at Verkohlung erzwingen. Eine Verringerung dieser Drucke erzielte *Billeweiler* durch Zusatz kleiner Salzmengen und die dadurch bedingte Herabsetzung der Tension des Wasserdampfes, jedoch glaubte er, die Temperaturen oberhalb derjenigen der exothermen Reaktion, also 270°, festhalten zu müssen.

Bei Studien über Futterstoffherstellung¹⁾ während des Weltkrieges wurde die Beobachtung gemacht, daß Holzzellstoff, der zwecks Zerstörung der Verfilzarkeit der Fasern (Zermürbung) mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkt war, schon bei 80° beginnende Verkohlung zeigte. Da bei der Zermürbung neben Hydrocellulose Zucker gebildet wird, lag es nahe, anzunehmen, daß die entstehenden Zucker durch gleichzeitige Einwirkung der Wärme und Säure sich unter Kohlebildung zersetzen. Es wurde deshalb versucht, die Zuckermengen zu steigern. Es ist dies

durch Erhitzen mit Säure unter Druck möglich, jedoch kann man bei 180° bei Verwendung von Holz durch kleine Säuremengen eine Verkohlung nicht erreichen. Das Holz wird nur gebräunt. Die Hydrolyse der Cellulose wird durch Quellung begünstigt, wie dies die Verzuckerungsverfahren von *Flechsig* und anderen zeigten, beim *Flechsig*-Verfahren wird beispielsweise 72%ige Schwefelsäure zur Verzuckerung angewandt. Da starke Säuren kostspielig sind, muß man in Rücksicht auf die Wirtschaftlichkeit nach beendeter Verzuckerung die Säure wieder konzentrieren, was derartige Verzuckerungsprozesse verteuert. Es wurde deshalb nach billigeren Quellungsmitteln unter den Salzen gesucht. Cellulose quillt stark durch Chlorzink und durch Rhodancalcium, aber auch durch Chlorcalcium-Salzsäure-Gemische tritt offenbar eine Quellung ein, da solche Gemische Cellulose zu lösen vermögen. Man versuchte, diese Beobachtung bei der Verkohlung zu verwerten, indem man Holzmehl mit Chlorcalcium-Salzsäure-Gemischen (auf 100 Teile Holz 4 Teile Salzsäure und 200 Teile Chlorcalcium) auf 180° erhitzte. Die Wasserdampftension beträgt bei dieser Temperatur 10 at, aus wirtschaftlichen Gründen (Kostspieligkeit der Druckgefäß für höhere Drucke) sollte deshalb über 10 at bei der Druckverkohlung nicht hinausgegangen werden.

Die vermutete Wirkung trat auch ein, es wurde weitgehende Verkohlung erreicht. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes wurde untersucht, ob tatsächlich Zucker bei der Verkohlung als Zwischenprodukt gebildet und dieses bei Gegenwart von konzentrierter Salzlösung verkohlt wird. Die Ergebnisse der einschlägigen die Hypothese bestätigenden Studien von *Schwalbe* und *Schepp*²⁾ sind in einer Reihe von Abhandlungen bereits veröffentlicht worden.

Die entstehende Kohle, oder kohleartige Substanz, besaß starke Adsorptionskraft. Sie wurde deshalb bei der Aufarbeitung der Sulfitablaue, dem lästigen Abwasser der Sulfitzellstofffabriken, verwendet. Eingedickte Sulfitablaue gab bei Druckerhitzung in Gegenwart der Adsorptionskohle ihre gesamte organische Substanz an diese Kohle ab. Diese Sulfitablaue-Verkohlung mußte jedoch infolge technischer und wirtschaftlicher Unwälzungen im Betriebe der Zellstofffabrikation bald wieder verlassen werden. Durch weitgehende Verminderung des Schälvlustes der in den Zellstofffabriken verarbeiteten Holzstempel trat derartiger Mangel an Schälpänen ein, daß die erforderlichen Mengen an billiger Adsorptionskohle nicht mehr wirtschaftlich beschafft werden konnten.

Bei der Verkohlung von Fichtenholz-Schälpänen entstehen größere Mengen Essigsäure und Methanol als bei der Trockendestillation des Fichtenholzes; die „Naßverkohlung“ erschien daher als ein vielleicht brauchbares Verfahren zur Aufarbeitung von Holzabfällen aller Art.

Tabelle 1.
Essigsäure- und Methanolausbeute bei der Verkohlung von Fichtenholz.

	Methanol	Essigsäure
Retortenverkohlung	0,96%	3,2%
Naßverkohlung	1,2%	6,5%

Es wurde deshalb eine sehr große Reihe von Verkohlungsversuchen im kleineren und größeren Maßstab durchgeführt, in Autoklaven von 8, 35 und 500 l Fassungs-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 319 [1924]; 58, 1354, 2500 [1925].

²⁾ Diese Ztschr. 46, 707 [1933].

vermögen, schließlich auch in halbtechnischem Maßstabe³⁾ in Druckgefäß von 2 m³ Inhalt. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung sind in den Tabellen zusammengestellt. Die Versuche sind im wesentlichen nach folgendem Arbeitsschema durchgeführt worden.

Das bis zur Größe von Hackspänen ($20 \times 10 \times 5$ mm) zerkleinerte Holz wurde mit gesättigter Salzlösung durchtränkt, das Druckgefäß durch Gasfeuerung oder indirekten, zuweilen auch direkten Dampf auf 180° erhitzt und bei dieser Temperatur während 8 h gehalten. War die Höchsttemperatur erreicht, wurden zumeist kleine Mengen von Dampf fortlaufend abgestoßen (Ventil) und in einem Kühler kondensiert. Hierauf wurde die Salzlösung abgelassen bzw. durch Wasser verdrängt, die Kohle mit Wasserdampf ausgeblasen und dieser kondensiert. Schließlich erfolgte die Untersuchung der Kohle, der Salzlösung und der verschiedenen Destillate.

Das Chlorcalcium-Salzsäure-Gemisch wurde sehr bald ersetzt durch Chlormagnesium. Bei diesem Salz wird in Gegenwart der Holzfaser schon bei 180° Salzsäure abgespalten, so daß ein Säurezusatz sich erübrigte. Chlormagnesium stand in Gestalt von Kaliendlauge mit dem damaligen Gehalt von 35% Chlormagnesium als lästige Abfalllauge der Kalifabriken zur Verfügung.

Chlormagnesium in Form von Kaliendlauge ist jedoch nicht überall zu haben. Die Verfrachtung der Ablauge verursacht erhebliche Transportkosten für einen großen Wasserballast. Freilich kann das Salz auch in nahezu wasserfreier Form versendet werden. Man könnte es auch aus Meerwasser in Salzgärten am Meeresufer abscheiden. Für die Einführung der Naßverkohlung in technischen Betrieben aber war es jedenfalls wünschenswert, ein Salz zu verwenden, das fast überall leicht zugänglich ist, das ist mit Mineralsäure versetztes Kochsalz. Aus diesem kann man allerdings nicht so hoch konzentrierte Lösungen herstellen wie aus Chlormagnesium. Letzteres liefert 35%ige Lösungen, ersteres nur 25%ige. Möglicherweise beeinflußte auch dieser höhere Wassergehalt die Reaktion ungünstig; die Versuche haben jedoch diese Befürchtung nicht bestätigt. Im Gegenteil konnte bezüglich der Essigsäure-Ausbeute eine erhebliche Steigerung festgestellt werden. Insbesondere erwies sich Kochsalz bei der Verkohlung des Buchenholzes dem Chlormagnesium weit überlegen. Um das Verfahren auch besonderen örtlichen Verhältnissen in einzelnen Teilen der Vereinigten Staaten anzupassen, wurden auch Versuche mit Natriumsulfat angestellt, die aber keine befriedigenden Ergebnisse zeigten. Es liegt dies vielleicht an der Bildung von Bisulfat, welches bei Zusatz der Schwefelsäure entsteht und das wahrscheinlich schwächer hydrolysiert als die Schwefelsäure. Der Zusatz von Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure würde voraussichtlich bessere Ausbeuten hervorrufen.

Die Destillationsprodukte.

a) Methylalkohol.

Methanol wurde in stark wechselnder Ausbeute gefunden. Bei Fichtenholz war die Ausbeute größer als diejenige, die bei der Trockendestillation von Fichtenholz erhalten wird (vergl. Tabelle 1). Bei Buchenholz ist die Ausbeute auf fallenderweise meist geringer. Da kaum anzunehmen ist, daß die Methoxylgruppen des Lignins der Buche sich schwerer abspalten als diejenigen der Fichte, müssen wohl Sekundärreaktionen Methanol zum Verschwinden bringen. Es ist nicht anzunehmen, daß Methanol in Form nicht oder schwer kondensierbarer Gase, wie Dimethyläther oder Methylchlorid

entweichen könnte, da die Bildungsbedingungen für Methylschwefelsäure ungünstig und deren leichte Zersetzunglichkeit, ebenso diejenige von Methylchlorid, dem entgegenstehen. Die wechselnde Ausbeute wird vielmehr lediglich der Reaktion des Methanols mit anderen Bestandteilen des Rohdestillates, wie Essigsäure, Furfurol usw., zuzuschreiben sein. Da die Methanolausbeute demnach sich als schwankend erwies und bei Buche, auf welche die spätere Durcharbeitung des Verfahrens gerichtet war, gering ist, wurde auf die Bestimmung des auch synthetisch leicht und billig herstellbaren Methylalkohols verzichtet.

b) Organische Säuren.

Die entstehenden organischen Säuren finden sich nicht ihrer Gesamtmenge nach im Destillat, sondern bleiben zu einem erheblichen Anteil in der Salzlösung oder in der Kohle zurück. Aus dieser können sie durch Ausblasen mit Wasserdampf ausgetrieben werden. Die Verteilung der Mengen von organischen Säuren im Destillat, in der Salzlösung und in der Kohle geht aus den Tabellen 2 und 3 hervor.

Tabelle 2.
Verteilung der Säuren im Destillat usw. bei der Verkohlung von Buchenholz (44,9% Wassergehalt) mit Chlormagnesiumlösung.

	Essigsäure	Ameisen-säure	Gesamt-säure
	%	%	%
Im Destillat.....	1,8	0,4	2,2
In der Salzlösung.....	3,8	0,4	4,2
In der Kohle.....	1,1	0,2	1,3
	6,7	1,0	7,7

Tabelle 3.
Verteilung der Säuren im Destillat usw. bei der Verkohlung von Buchenholz (43,9% Wassergehalt) mit 3% Schwefelsäure und Kochsalz.

	Essigsäure	Ameisen-säure	Gesamt-säure
	%	%	%
Im Destillat.....	1,9	1,8	3,7
In der Salzlösung.....	5,9	2,1	8,0
In der Kohle.....	0,6	0,4	1,0
	8,4	4,3	12,7

Tabelle 4.
Naßverkohlung mit Chlormagnesium und Neutralsalz-Säure-Gemischen.

Ver- suchs- Nr.	Holzart	Wasser- gehalt	Mineralsäure	Salz	Ge- samtsäure
					%
1	Buche	37,0	—	Chlor- magnesium	7,3
2	"	34,5	—		7,3
3	"	38,3	—		7,1
4	"	44,9	—		7,9
5	Kastanie	11,0	—		2,2
6	Buche	4	2% Schwefels.	Chlor- natrium	8,8
7	"	5	3%		10,9
8	"	6	3%		8,7
9	"	8,2	1,5%		8,8
10	"	11	2%		9,0
11	"	21	1%	Chlor- natrium	7,0
12 *)	"	29,2	6%		4,5
13	"	30,4	4%		10,9
14	"	34,6	3%		12,1
15	"	43,9	3%		12,7
16	"	47,6	1,5%	Magnesium- sulfat	11,3
17 *)	"	47,6	1,5% Salzs.		8,6
18	Buche	11,9	6% Schwefels.		7,1
19	"	20,3	1%		3,9
20	"	24,4	1%		4,2
21	"	21,0	1%		3,9
22	Fichte	9,8	2% Schwefels.	Chlor- natrium	5,4
23	"	11,0	2%		5,4
24	"	24,0	3%		6,5
25	Hemlock	8,2	2%		4,7

*) kein Salz.

3) Die Durchführung solcher größeren Versuche ist dank dem weitgehenden Entgegenkommen der Firma Hoesch & Co. in Pirna a. d. Elbe möglich gewesen, weshalb auch an dieser Stelle der Firma, der jetzigen Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation in Aschaffenburg verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

Die Konzentration des Destillates an Säure ist zunächst sehr gering; sie beträgt nur 1 bis 3%. Führt man jedoch die Salzlösungen, wie es für eine technische Anwendung des Verfahrens der Naßverkohlung selbstverständlich geboten ist, im Kreislauf, so reichert sich die Säure in dem Destillat an. Wie besondere Destillationsversuche mit Salzlösung-Essigsäure-Gemischen verschiedener Konzentrationen ergeben haben, kann man unschwer im Destillat eine Konzentration von 15% erreichen. Schon bei 10% Säuregehalt ist aber Rektifikation in der Kolonne, oder das Auswaschen des Destillats (mit Phenolen, Estern, Äthern, Chinolin usw.) wirtschaftlich. Wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, entsteht bei gewissen Verkohlungen auch Ameisensäure. Ihr Auftreten nimmt der Menge nach mit dem Wassergehalt des Holzes und der Säurekonzentration zu. Andere Fettsäuren, insbesondere Buttersäure, konnten nicht abgeschieden werden, doch war bei dem Versuch Nr. 17 (Tabelle 4) beim Verreiben der rektifizierten Säuren im Handteller wenigstens ein schwacher Geruch nach Buttersäure wahrnehmbar. Bei Kastanie und Eiche wurden erheblich geringere Säureausbeuten erhalten. Vielleicht erklärt sich dies durch die schwierigere Durchtränkung der Gerbstoff enthaltenden Holzmembranen. Merkwürdig ist, daß auch Hemlock, der Fichte nahestehend, schlechte Säureausbeute ergibt.

Aceton war nicht nachweisbar, auch nicht zu erwarten, weil die Versuchstemperatur weit unterhalb der Bildungstemperatur des Acetons aus der Essigsäure liegt. — In den Destillaten werden zuweilen kleine Mengen von Salzsäure gefunden; auf 100 Teile Holz berechnet, höchstens 0,7%. Die Konzentration der Salzsäure im Destillat beträgt höchstens 0,03%.

c) Teer, Öl, Gase.

Bei der Verkohlung entsteht kein Teer, den man bei der Retortenverkohlung in einer durchschnittlichen Ausbeute von 8 bis 11% als dickliche, dunkelbraun bis schwarze Flüssigkeit erhält. Bei der Naßverkohlung haben sich nur geringe Mengen (2 bis 4%) hellgelber Öle, die zum Teil wasserlöslich sind, gezeigt. Sie bestehen etwa zur Hälfte aus Furfurol, daneben finden sich höhere Ketone, von denen das Methylnonylketon nachgewiesen werden konnte. In Rücksicht auf den bei Laubholzern sehr hohen Pentosangehalt sollte bei der Buche weit mehr Furfurol entstehen. Bekommt man doch bei der Destillation von Buchenholz mit 13%iger Salzsäure etwa 12% Furfurol. Offenbar zersetzt sich das etwa gebildete Furfurol zum großen Teil bei der Druckerhitzung in Gegenwart von Säure.

Terpentinöl wurde bei der Naßverkohlung von Fichten-, insbesondere aber von Kiefernholz in sehr geringen Mengen in sehr stark wechselnder Ausbeute erhalten. Es entspricht dies dem meist sehr geringen Gehalt der Nadelhölzer an diesem Kohlenwasserstoff-Gemisch. Das gewonnene Öl zeichnete sich durch einen sehr reinen Geruch aus, im Gegensatz zu dem Geruch des bei der Trockendestillation von Nadelholz erhaltenen Kienöls.

Die bei der Naßverkohlung entweichenden Gase sind nicht brennbar wie diejenigen der Trockendestillation von Holz, sie enthalten jedoch wie diese Kohlendioxyd, jedoch in geringeren Mengen und hauptsächlich im ersten Drittel der Verkohlungszeit.

d) Kohle.

Die entstehende Kohle muß hinsichtlich ihres Kohlenstoffgehaltes den sogenannten „Rotkohlen“ zugeordnet werden, wie solche für Zwecke der Schwarzpulver-Fabrikation aus Zweig- und Astmaterial weicher Hölzer bei niederen Verkohlungstemperaturen in Retorten hergestellt werden. Sie sind denn auch entsprechend leicht zerreiblich, von rötlichbraun-schwarzen Parbenton. Der Aschengehalt kann bei dem Chlormagnesiumverfahren bis zu 3, ja bis 5% betragen, doch kann man durch Zusatz kleiner Mengen von Salzsäure bei der „Verdrängungswäsche“ den Aschengehalt der Kohle unschwer auf Beträge unter 1% herabdrücken. Beim Kochsalz-Verfahren sind nach der Auswaschung Aschengehalte unter 1% normal. (Wird Rinde mit verkohlt, so steigt selbstverständlich der Aschengehalt, da die Rinden weit mineralstoffreicher sind als die Hölzer.) Der Wassergehalt der trockenen Kohle schwankt um 5%. Der Heizwert liegt zwischen 4000

und 6000 Cal.; bei höherer Kohleausbeute, von etwa 60 bis 65%, liegt der Heizwert nahe der unteren Grenze, bei niedrigerer Kohleausbeute (45%) in der Nähe des oberen Grenzwertes. Die Kohle verbrennt im Saugzug völlig gleichmäßig ohne Bildung von Teer und Flugstaub. Bei dieser Art der Verbrennung ist ferner bemerkenswert, daß Säuredämpfe, welche die Apparaturteile der Sauggasanlage zerfressen können, nicht entstehen. Man könnte die Rotkohle, wenn der Heizwert um 4000 Cal. liegt, als ein völlig entsäuertes Holz ansprechen, da das Holz selbst einen Heizwert von 3—4000 Cal. besitzt. Infolgedessen erscheint diese Kohle, von durchschnittlich höherem Heizwert als Holz, besonders geeignet für die Verwendung im Holzgasmotor.

Bei der Vergasung ergibt die Kohle ebensoviel Wasserstoff wie gut getrocknetes Buchenholz, während normale Holzkohle bekanntlich arm daran ist. Eine weitere Steigerung des Wasserstoffgehaltes im Sauggas durch Zufuhr von Wasserdampf oder Wassernebel erwies sich daher im praktischen Betrieb als überflüssig. Die Rotkohle läßt sich äußerst leicht pulvrisieren, so daß sie als Staubkohle in entsprechenden Feuerungen, vielleicht auch für den „Görlitzer Motor“ von Pawlikowski brauchbar erscheint. Die Schwefelfreiheit und Aschenarmut lassen diese Rotkohle als wertvoll für die Eisen- und Metallindustrie erscheinen. Endlich sei nochmals der schon erwähnten adsorptiven Kräfte dieser Rotkohle gedacht.

Die wichtigsten Faktoren der Naßverkohlung.

Aus Tab. 4 ergibt sich die enge Beziehung zwischen Wassergehalt des Holzes und Essigsäure-Ausbeute. Bei dem durchschnittlich noch sehr hohen Wassergehalt selbst des lufttrockenen Laubholzes (z. B. bei Buche 24%) kommt dieses meist mit Wassergehalten über 30% zur Verwendung. Bei 30% Wassergehalt aufwärts zeigt sich aber die hohe Essigsäureausbeute. Diese günstigen Wassergehalte des Laubholzes liegen oberhalb des sogenannten „Fasersättigungspunktes“, das heißt, nicht nur die Holzmembrane, sondern auch die Capillaren sind teilweise mit Wasser gefüllt. Bei Buche liegt der Fasersättigungspunkt bei etwa 30% Wassergehalt. Man könnte annehmen, daß beim „Antrocknen“ der Holzmembran-Oberfläche die Diffusion des Salzes und der Säure nicht mehr so günstig und rasch verläuft wie bei Membranen, die überhaupt noch nicht abgetrocknet sind, wie dies bei den sogenannten „waldfeuchten“, „grünen“ Hölzern der Fall ist, bei denen die Capillaren zum Teil mit flüssigem Wasser gefüllt sind. Für die innige Durchtränkung der Holzmembrane ist auch die Konzentration der Salzlösungen von Bedeutung; je höher diese Konzentration, um so größer das „Konzentrationsgefälle“ zwischen der Salzlösung außerhalb und dem Wasser innerhalb der Zellmembranen (im Zellraum), um so geschwinder und vollständiger ist auch die Diffusion. Gesättigte Salzlösung ist auch deshalb von Vorteil, weil die Konzentration des als Zwischenprodukt entstehenden Zuckers hoch bleibt. Je höher aber die Konzentration einer Zuckerlösung, um so zersetzlicher ist diese, um so vollständiger verläuft der Verkohlungsprozeß. Wird auf Salzzusatz verzichtet, so sind die Zuckerlösungen verhältnismäßig verdünnt und thermisch wesentlich beständiger als die konzentrierten Zuckerlösungen.

Die Durchtränkung des Holzes mit Chlormagnesium-Lösung macht einige Schwierigkeiten infolge mangelhafter Benetzung der Holzmembranen. Durch Zusatz einiger Tropfen frisch destillierten Terpentinöls je Liter Tränklösung kann raschere Benetzung erzielt werden. Ferner wird ein gutes Eindringen durch Drehung der Druckgefäß während der Tränkung begünstigt. Von erheblicher Bedeutung ist auch die Säurekonzentration. Mit der Zunahme der auf das Holz berechneten Säuremenge steigt die Ausbeute an Essigsäure, jedoch kann man mit Säure allein, ohne Salz, die Höchtausbeuten an Essigsäure nicht erreichen, weil die Säurekonzentration, auf das Flüssigkeitsvolumen berechnet, zu gering ist.

Steigerung der Temperatur über 180° bringt hinsichtlich der Essigsäure-Ausbeute keinen Vorteil, erst recht nicht eine Drucksteigerung. Die Essigsäure-Ausbeute kann bei 5 at ebenso groß wie bei 10 at sein. Für die Ausbeute ist eine Verlängerung der Verkohlungsduer über 8 h hinaus ohne Bedeutung.

Die Kohle zeigt zwar bei längerer Verkohlungsduer allmählich zunehmenden Kohlenstoffgehalt, jedoch tritt diese Steigerung erst bei einer Zeitspanne von 100 h und mehr ein, kommt deshalb für die technische Verwendung des Verfahrens natürlich nicht in Betracht.

Der Reaktionsverlauf.

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen kann man sich folgendes Bild von dem Reaktionsverlauf der Naßverkohlung machen. Wenn das Holz mit Salzlösung durchtränkt wird, so kann, falls es sich um Chlormagnesium oder Chlorcalcium mit Salzsäurezusatz handelt, das Salz eine Quellung der Holzmembranen hervorrufen. Es ist von Demingh nachgewiesen, daß man in dem letztgenannten Gemisch Cellulose auflösen kann, offenbar muß man dabei dem Chlorcalcium eine quellende Wirkung zuschreiben. Die Salzsäure allein vermag unter diesen Bedingungen eine Hydrolyse und Lösung nicht hervorzurufen. Bei der Kochsalzlösung ist eine solche Quellung in der Kälte nicht beobachtet, nach von Weimarn kann jedoch Cellulose bei Druckerhitzung in konzentrierter Salzlösung gequollen werden. Bei allen Salzlösungen wird außer der Quellung die Beschleunigung und Erleichterung der Diffusion von Bedeutung sein, infolge des günstigen Konzentrationsgefälles diesseits und jenseits der Membranen. Man könnte auch noch eine koagulierende Wirkung der Salzlösung auf die bei der Hydrolyse entstehenden Stoffe als günstig bezeichnen. Es ist bekannt, daß bei der Hydrolyse der Kohlenhydrate schleimige Stoffe entstehen, welche die Membranen überlagern und verstopfen. Da durch konzentrierte Salzlösung Kolloide koagulieren, würde diese Verschleimung der Membranen vermieden werden. In der Tat kann man ja durch Säure allein nicht so tiefgreifende Zersetzung wie mit Salz-Säure-Gemischen erzielen. Die Salzgegenwart ist auch noch von Bedeutung für die Aufrechterhaltung einer hohen Konzentration der Zuckerlösung und der hydrolysierenden Säure. Im Verkohlungsprozeß entsteht Wasser, welches Säure und Zuckerlösungen verdünnt. Eine sehr stark verdünnte Säure hydrolysiert aber weit schlechter als eine mehr konzentrierte Lösung.

Der innigen Durchtränkung der Holzmembranen folgt eine Hydrolyse, sie wird durch Chlormagnesium durch die schon in Gegenwart der Faser sich bei 150° vollziehende Abspaltung von Salzsäure hervorgerufen, bei der Kochsalz-Schwefelsäure-Verkohlung durch die beim chemischen Umsatz ebenfalls entstehende Salzsäure. Die Hydrolyse betrifft zunächst die Hemicellulosen und die Cellulose selbst, die in Zucker verwandelt werden. Wie erwähnt, haben sich solche als Zwischenprodukte der Naßverkohlung nachweisen lassen. Aus den gebildeten Zuckern wird bei weiterer Zersetzung zum Teil Essigsäure gebildet, so kann man z. B. aus Fichtenholz-Zellstoff durch Druckerhitzung mit Chlormagnesium hohe Ausbeute an Essigsäure (bis zu 10%) erhalten. Die auffällige Tatsache, daß die Laubhölzer sehr viel mehr Essigsäure liefern als die Nadelhölzer, wird erklärt durch den höheren Gehalt an Acetylgruppen. Schorger konnte bei der Hydrolyse von Nadelhölzern mit 2,5%iger Schwefelsäure nur 1,8% Essigsäure, bei Laubhölzern aber 5,8% erhalten⁴⁾. Pentosane sind in den Laubhölzern (24%) in sehr viel höherem Prozentsatz als in den Nadelhölzern (8%) enthalten. Aschan hat für die bei 270° und darüber

verlaufende Trockendestillation die Zerspaltung von Hexosemolekülen in Essigsäure angenommen⁵⁾. Auf dem Papier kann man auch aus Pentosen Essigsäure und Ameisensäure entstehen lassen, bekommt aber dann immer einen Aldehydrest. Bezüglich dieses Restes muß festgestellt werden, daß Aldehyde außer Furfurol nicht nachgewiesen worden sind. Die Zucker zersetzen sich noch in thermischer Richtung, vorwiegend unter Wasserbildung, während, wie eingangs erwähnt, die Kohlendioxydbildung gegenüber derjenigen bei der Trockendestillation zurücktritt und mehr in dem Anfangsstadium des Verkohlungsprozesses beobachtet wird.

Die Einwirkung auf das Lignin besteht in erster Linie in einer Abspaltung der Methoxylgruppen, wodurch der im Destillat vorhandene Methylalkohol gebildet wird. Über die wahrscheinlichen Ursachen der wechselnden und bei Laubhölzern geringen Methanolausbeuten wurde schon eingangs gesprochen. Wenn im Ligninkomplex Formylgruppen vorhanden sind, was noch nicht feststeht, ist die bei der Verkohlung auftretende Ameisensäure durch Abspaltung dieser Gruppen entstanden, im anderen Falle muß ihre Bildung aus den Hemicellulosen angenommen werden.

Bezüglich der Wärmetönung der Reaktion deutete der Verlauf der Naßverkohlung in Bronzeautoklaven entschieden auf einen exothermen Prozeß, da während der Verkohlung die Heizquelle entfernt werden mußte, um unerwünschte Druck- und Temperatursteigerungen zu vermeiden. Als aber im Bronzeautoklaven mit Porzellaneinsatz gearbeitet wurde, war das Wärmebedürfnis des Apparates größer geworden, und bei den Versuchen im halbtechnischen Maßstabe konnte eine Exothermie nicht beobachtet werden. Freilich wird durch das Abdestillieren während der Naßverkohlung dem Druckgefäß dauernd Wärme entzogen. Die Strahlungsverluste sind bei den verhältnismäßig großen Bronzeflächen der Versuchskocher erheblich. Jedenfalls kann man aber nicht bei der Naßverkohlung von einem typisch exothermen Verlauf der Reaktion bei 180° im gleichen Sinne wie bei der Trockendestillation bei 270° sprechen. Die Reaktion verläuft jedenfalls weit ruhiger und allmählicher als bei der Retortenverkohlung.

Zusammenfassung.

1. Durch Druckerhitzung von säureabspaltenden Salzen oder von Neutralsalzen unter Zusatz kleiner Säremengen auf 180° in wässriger Lösung läßt sich eine Naßverkohlung von Laub- und Nadelhölzern in verhältnismäßig kurzer Zeit (etwa 8 h) unter Abspaltung von Methylalkohol und organischen Säuren (vorzugsweise Essigsäure), jedoch ohne Teerbildung erreichen.

2. Die Methanolausbeute ist bei Laubhölzern kleiner, bei Nadelholz größer als die bei der Trockendestillation erreichbare.

3. Die Essigsäure-Ausbeute ist sowohl bei Laub- als auch bei Nadelhölzern bei der Naßverkohlung weit größer als bei der Retortenverkohlung. Sie steigt vor allem mit zunehmendem Wassergehalt des Holzes, aber auch mit der Menge der Säure, und kann bei Laubholz auf 9% gegenüber 6% bei der Retortenverkohlung getrieben werden.

4. Die Druckerhitzung von Holz mit wässrigen Säurelösungen ohne Salzzusatz liefert wesentlich geringere Ausbeute an Essigsäure.

5. Die Essigsäure wird aus den Hemicellulosen und der Cellulose selbst gebildet.

6. Ameisensäure entsteht in größerer Menge nur bei sehr hohem Wassergehalt des Holzes und bei erheblicher Säurekonzentration. Höhere Fettsäuren (Buttersäure) konnten nur in Spuren beobachtet werden.

⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 9, 556 [1917].

⁵⁾ Diese Ztschr. 26, 711 [1913].

II. Drucklose Verkohlung bei Temperaturen unter 250°.

Die gute Wärme-Übertragung ist ein besonderer Vorteil der oben beschriebenen Naßverkohlung. Ein Nachteil ist die Notwendigkeit der Druckapparatur. Es liegt nahe, zu versuchen, die Verkohlung von Holzmaterial drucklos, jedoch bei Gegenwart von Säure abspaltenden Salzen durchzuführen. Durch die einsetzende Hydrolyse wird Zuckerbildung hervorgerufen und die Verkohlung beschleunigt. Es wurden deshalb zahlreiche Versuche unternommen, um Sägemehl nach Durchtränkung mit 35%iger oder 10%iger Chlormagnesium-Lösung bei Temperaturen von 180—200° zu verkohlen. In der Tat gelang es, innerhalb 1 h eine Verkohlung durchzuführen, wenn man in Porzellanschalen im Luft- oder Ölbad arbeitete. Nach Beendigung der 1stündigen Erhitzung traten Gase und Dämpfe im allgemeinen nicht mehr auf.

Um die Essigsäure-Ausbeuten bei derartigen Verkohlungen festzustellen, wurde in Glaskolben im Ölbad gearbeitet, wodurch sich allerdings die Versuchsdauer auf 2 h bei Durchtränkung mit 35%iger Chlormagnesium-Lösung, auf 5 h bei Verwendung nur 10%iger Chlormagnesium-Lösung steigerte. Um diese lange Versuchsdauer wieder abzukürzen, wurde die Verkohlung in einer rechteckigen Kupferpfanne (25×15 cm) mit Kupferblechhaube und Ableitungsrohr durchgeführt. Diese Vorrichtung konnte unschwer im Luftbad erhitzt werden; innerhalb von etwa 20 min war die Dampfentwicklung, bei $180-200^\circ$ beendet. Die Dämpfe wurden durch eine Wasserstrahlpumpe in eine Vorlage abgesaugt. Tabelle 5 gibt die Ausbeute bei der Verwendung verschiedener Salze an. Bei Fichten, Kiefern und Buchen wurden annähernd die gleichen Mengen an Kohle (etwa 60%) und auch an Essigsäure, durchschnittlich etwa 4—4,5%, erzielt. Es erschien möglich, durch Beigabe von Katalysatoren die Reaktion noch beschleunigen zu können. Es wurde deshalb Ferro- und Ferrisulfat, Ferrichlorid, endlich auch Manganochlorid angewendet. Durch Reduktions- und Oxydationsprozesse, welche sich mit diesen Salzen in Gegenwart organischer Substanzen vollziehen könnten, könnte eine erhöhte Ausbeute oder eine noch weiter beschleunigte Reaktion erwartet werden; diese Zusätze haben jedoch kein günstiges Ergebnis geliefert. Ebenso wenig wirkte eine Mischung von Natriumbisulfat mit Chlornatrium günstig. Das Mischungsverhältnis war so, daß etwa 2—3% Salzsäure, auf das Holzgewicht berechnet, entstehen müßten. Diese konnte energischer hydrolyserend wirken als die aus Chlormagnesium abgespaltene Salzsäure, weil eine nachträgliche Einwirkung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs auf das sich bildende Magnesiumoxychlorid ausgeschlossen war.

Ein Übelstand bei solchen Erhitzungen mit Salzen ist der Aschenreichtum der Kohle. Bei der Verwendung von Chlormagnesium, welches, wie Tabelle 5 zeigt, immer noch die beste Essigsäure-Ausbeute ergibt, muß unbedingt eine Wäsche der Kohle stattfinden, wobei man Kohlen mit nur etwa 3% Asche erhält. Durch eine Wäsche mit 0,1%iger Salzsäure kann man den Aschengehalt unschwer auf Beiträge unter 1% herunterdrücken.

Immerhin war diese Wäsche unständlich, es wurde deshalb versucht, lediglich mit Hilfe von Säure eine Verkohlung hervorzurufen. Obwohl bekannt war, daß Druck-erhitzung in wäßrigem Medium mit kleinen Säuremengen keine Verkohlung hervorruft, lagen bei der drucklosen Verkohlung die Versuchsbedingungen für die Anwendung von Säure günstiger. Es ist nämlich bekannt, daß die Cellulose-faser, z. B. die Hanffaser, Säure, z. B. Salzsäure, so fest absorbiert enthält, daß sie erst bei der Veraschung wieder vollständig frei und nachweisbar wird. Man konnte also

hoffen, daß bei 180—200° die Salzsäure hydrolysierend wirke, bevor sie als Dampf entweicht. In der Tat lassen sich mit Salzsäure und Schwefelsäure oder sogar schwefliger Säure Verkohlungen durchführen. Man sieht aus Tab. 5, daß, wie bei der Naßverkohlung, die Menge der Säure von Einfluß auf die Ausbeute ist.

Tabelle 5.
Drucklose Verkohlung von Buchenholz mit säure-abspaltenden und neutralen Salzlösungen.

Versuchs-Nr.	Tränkflüssigkeit	Essigsäureausbeute %
1	11 %ige $MgCl_2$ -Lösung	5,0
2	16 %ige $MgCl_2$ -Lösung	5,8
3	6 %ige $MgCl_2$ - + 1 %ige $FeSO_4$ -Lösung	2,7
4	8 %ige $MgCl_2$ - + 1 %ige $FeSO_4$ -Lösung	4,1
5	8 %ige $MgCl_2$ - + 1 %ige $FeCl_3$ -Lösung	4,9
6	6 %ige $MgCl_2$ - + 1 %ige $MnCl_2$ -Lösung	3,1
7	8 %ige $NaHSO_4$ - + 3 %ige $NaCl$ -Lösung	4,5
8	1 %ige $MnCl_2$ -Lösung	2,5
9	5 %ige $FeSO_4$ -Lösung	4,1
10	4 %ige $FeCl_3$ -Lösung	3,4

Drucklose Verkohlung von Buchenholz mit Säuren

Versuchs- Nr.	Tränk- flüssigkeit	Essigsäure- ausbeute %
1	0,5 %ige HCl	2,5
2	1 %ige HCl	4,6
3	2 %ige HCl	6,5
4	2 %ige H_2SO_4	3,6
5	4 %ige H_2SO_4	5,2

Die mit Hilfe von Säuren oder Salzen gewonnenen Kohlen sind weit fester als die aus der Naßverkohlung hervorgehenden „Rotkohlen“. Sie entstanden bei den kleinen Versuchen in einer durchschnittlichen Ausbeute von 63—55%. Sie zeigten einen guten Heizwert, nämlich

für Buche 5383 Calorien
 „ Fichte 5576 „
 „ Kiefer 5900 „

Die Kohlen waren wesentlich wasserstoffreicher als Holzkohlen, naturgemäß aber auch wesentlich ärmer an Kohlenstoff, wie Tab. 6 erkennen läßt.

Tabelle 6.	Retortenkohle	Röstkohle I	Röstkohle II
	%	%	%
...	80,8	49,5	49,3
...	3,8	5,3	5,1
...	1	3,9	3,9

Die Schwindung des Holzes bei der Verkohlung betrug etwa $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolumens. Das Schüttvolumen der Kohle war je 100 l Raum 30 kg, im Gegensatz zu 17 kg bei der Holzkohle. Die Kohle war von tiefschwarzer Farbe und zeigte bei der Verbrennung dasselbe günstige Verhalten wie die Rotkohle aus der Naßverkohlung. Irgendwelche teerigen Bestandteile wurden im Saugzug nicht beobachtet. Der in der Tabelle ausgewiesene Aschengehalt bezieht sich auf Chlormagnesiumkohle, bei den mit Säure gewonnenen beträgt der Aschengehalt unter 1%, meist nur 0.3%, wenn rindenfreies Holz angewandt wurde, während bei rindenhaltigem Holz je nach dem Rindengehalt die Aschenmenge ansteigen kann. Besonders betont muß werden, daß die Kohlen auch bei Verwendung von Schwefelsäure nur 0.1% Schwefel enthalten, da das gebildete Schwefeldioxyd bei der Temperatur von 200° entweicht. Das Anwendungsgebiet solcher Kohlen ist das gleiche wie das der Rotkohlen aus der Naßverkohlung.

Um solche Kohlen in größerem Maßstabe herstellen zu können, wurden **Trommel-Apparaturen** verwendet. Zunächst eine kleine Kupferdrehertrommel von 5 l Inhalt, dann eine solche von 20 l Inhalt und 5 kg Fassungsraum aus Eisenblech, endlich eine Eisenblech-Trommel von 2 m Länge und 1 m Durchmesser, welche mit 50 kg Holz beschickt werden

konnte. Bei dieser Apparatur war auf möglichste Materialersparung Bedacht genommen, um eine transportable Anlage zur Verfügung zu haben. Selbstverständlich hätte man diese Art der Verkohlung bei ortsfesten Anlagen vielleicht besser in einem Drehofen oder in einer Schnecke oder in einem Heizkanal vorgenommen. Für diesen letzteren bestand die Möglichkeit der Erhitzung im Heizgas, oder gar Kohlendioxydstrom, für die Bewegung des Gutes die Anwendung eines Transportbandes oder von Kupferpfannen, die auf einer gußeisernen Heizplatte zu bewegen wären. Zur Regulierung der Temperatur hätte man durch in die Heizplatte eingegossene schmiedeeiserne Rohre mit Dampf die gewünschte Temperatur genauer einhalten können. Alle diese Möglichkeiten wurden jedoch zu gunsten einer fahrbaren Apparatur zurückgestellt, da mit einer solchen die Verarbeitung der im Walde sich ergebenden minderwertigen Holzsortimente möglich erschien.

Aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus schien es nämlich geboten, den Holzabfall an der Erzeugungsstelle zu verarbeiten und nicht erst zu versuchen, ein sehr geringwertiges Material auf längeren Strecken zu transportieren. Wollte man nun das minderwertige Holz im Walde selbst verkohlen, so kam natürlich nur eine fahrbare Apparatur in Frage. Transportable Verkohlungsöfen aus Eisenblech, entweder von zylindrischer Form, zum Teil aus Eisenringen zusammengebaut, sind in Frankreich und Italien vielfach verwendet worden. Nach Schweizer Erfahrungen arbeitet man aber mit ihnen zu teuer und muß im allgemeinen auf Nebenproduktgewinnung verzichten. Gelang es, eine fahrbare Anlage zu schaffen, mit welcher ein Unternehmer mit einer Schar Arbeiter das Holzmaterial in einem Schlag des Waldes aufarbeitet und nach der Verkohlung des vorhandenen Holzes in einen anderen Schlag zieht, so könnte eine solche „fliegende Verkohlungsanlage“, wie eine Überschlagsrechnung ergab, für sehr viel Arbeitslose Beschäftigung bieten.

Die oben skizzierte fahrbare Anlage erwies sich jedoch auf die Dauer nicht brauchbar, weil die Bleche bei der direkten Erhitzung mit Holzfeuer verbülten. Die Anwendung von Gußeisen kam aber mit Rücksicht auf die Gewichte einer solchen Trommel, bei welcher die Essigsäure-Dämpfe durch die hohle Achse abzogen, nicht in Frage⁶. Es wurde deshalb ein anderes Konstruktions-Prinzip gewählt, nämlich eine Heizplatte. Die Platte in den Maßen 2×1 m bestand aus 50 cm breiten Gußeiseenteilen von 8 mm Dicke, die mit Asbest gegeneinander und durch Verschraubung gedichtet waren. Der die Platte tragende Rahmen war mit Schamotte ausgesetzt, die erforderlichen Heizgase wurden in einem neuzeitlichen, holzverbrennenden, mit Schamotte ausgemauerten Ofen erzeugt⁷). Die Heizgase des Ofens wurden mit einem

⁶) Zerfressungen durch Essigsäure wurden nicht beobachtet. Das Innere der Trommel überzog sich mit einer dünnen, festhaften Schicht aus Kohlepulver und Teerspuren.

⁷) Den Entwurf des Ofens und der Züge der Heizplatte verdanken wir der freundlichen Hilfe des Herrn Dipl.-Ing. Kremhöller, Berlin-Schlachtensee.

kleinen Ventilator unter die Heizplatte getrieben, ein zweiter Ventilator saugte die Dämpfe ab, welche sich bei der Verkohlung auf der Platte entwickelten. Diese war mit einer aus dünnem Kupferblech hergestellten, mit Asbest isolierten dachförmigen Haube überdeckt, welche in der Mitte ein Abzugsrohr trug, welches an einen Wäscher angeschlossen werden konnte. Das zu verkohlende Holz wurde in der Form von Hackspänen von etwa 25 mm Länge, 15 mm Breite und 5—10 mm Dicke in Kupferpfannen oder Kupferhürden in den Ausmaßen von $900 \times 400 \times 60$ mm unter die Haube eingeschoben, dergestalt, daß sich die Pfannen von dem kältesten Teil der Heizplatte zum heißesten bewegten. Nach beendeter Verkohlung, welche mit Vorwärmung etwa 50—55 min in Anspruch nahm, wurden neue Pfannen mit frischem Holz eingeschoben. Zur Vermeidung des Zutritts von frischer Luft, welche zur Entzündung führen kann, waren die Stirnränder der Heizplatte mit aufklappbaren, an der Haube befestigten Verschlüssen versehen. Das Holz war zum Teil mit Säurelösungen durchtränkt, zum Teil kam es undurchtränkt zur Verwendung. Es stellte sich bald heraus, daß unter den Temperaturgraden, welche auf der Platte obwalten, eine Durchtränkung mit Säure zwecklos ist und man Temperaturen von 250 bis 300° anwenden muß, um rasche Verkohlung zu erhalten. Bei Temperaturen über 300° tritt jedoch erhebliche Teerbildung ein. Die Übelstände dieser Arbeitsweise bestanden in den ungleichmäßigen Temperaturen der Heizgase des Ofens, wenn mit Astmaterial gefeuert wurde, während man bei Scheitholz einigermaßen gleichmäßige Heizgas-Temperaturen erzielen konnte. Ein fernerer Übelstand war die ungleichmäßige Erwärmung der Heizplatte, die an einigen Stellen trotz der Züge zu heiß wurde, was zur unerwünschten örtlichen Überhitzung führte. Endlich war die Durchsatzgeschwindigkeit noch zu gering, um ein wirtschaftliches Arbeiten im Walde mit solcher Heizplatte zu gewährleisten. Letzterem Übelstand sollte durch einen Vorwärmer begegnet werden, dessen Zeichnung wir wiederum Herrn Kremhöller verdanken. Dieser Vortrockner sollte, mit Drahtnetzhürden beschickt, das Holz vortröcknen. Es erwies sich jedoch die Verwendung von Netzhürden als untnlich, weil, wie schon erwähnt, Kleinholz auf der Heizplatte durch die Maschen fällt und zu Entzündungen führt. Um solchen Entzündungen zu begegnen, war die Vorschaltung von „Schleusenkammern“ vorgesehen. Diese Verbesserungen konnten jedoch in Rücksicht auf den eingangs erwähnten Abbruch der Versuchsarbeit nicht mehr ausprobiert werden.

Die Wirtschaftlichkeitsrechnung erwies sich abhängig von dem Preis des Holzes im Walde und von dem Wert der erzeugten Kohle. Wenn man von der Gewinnung von Nebenerzeugnissen, wie Essigsäure, in der Form von essigsaurer Natrium absicht und den Wert der Kohle mit 5,— RM. je 100 kg annimmt, so würde der Lohn der beschäftigten Arbeiter gedeckt werden können, wenn man die Durchsatzgeschwindigkeit des Ofens verdoppeln könnte, was bei Anbringung der oben angedeuteten Verbesserungen als möglich erscheint.

[A. 17.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Einige Untersuchungen über Furnierverleimung mit Casein und Albumin¹⁾.

Von Ing. Chem. PETER KRUMIN.

(Eingeg. 10. Januar 1935.)

Aus dem Chemisch-Technologischen Institut der Lettländischen Universität in Riga.

Die Bestrebungen sind heute sehr stark darauf gerichtet, die tierischen Produkte für die Leimung, wie Casein und Albumin, durch solche pflanzlicher Herkunft und auch durch synthetische Produkte (Bakelite und ähnliche) zu ersetzen. Von den letzteren wäre besonders

¹⁾ Vgl. O. Gerngross, „Über Sperrholzleime“, DVL 1930, 8. Bd., S. 56. O. Gerngross u. Sandor, „Sperrholzleime“, Sperrholz 1929, S. 27. O. Gerngross, „Über Filmverleimung“, Sperrholz 1930, S. 381 u. 397. O. Kraemer, „Versuche mit Sperrholz verschiedener Verleimung“, Sperrholz 1930, S. 193. Knigk-Wulpi u. Cohn-Wegner, „Furniere und Sperrholz“, I. Bd., S. 237.

der Goldschmidtsche Tegofilm zu erwähnen. Doch werden in der Sperrholzindustrie in erster Linie Caseinleimi und auch Albumin gebraucht. Der Caseinleimi hat sich seine dominierende Stellung vorwiegend durch hohe Zähigkeit, gutes Deckvermögen, gute trockene und nasse Bindfestigkeit bei relativ niedrigem Preise erworben. Die Kurzlebigkeit²⁾ und das schnelle Eintrocknen (Abbinden) des Caseinleimes, besonders bei Kaltverleimung, ist als ein Nachteil dieses Leimes zu betrachten.

²⁾ „Lebensdauer“, d. h. die Zeit der Gebrauchsfähigkeit des Leimes in fertig zubereitetem Zustande.