

II.

Ueber fabrikmässige Darstellung von Paraffin und reiner Essigsäure aus Holzessig.

Von Reinhold Freiherrn v. Reichenbach.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 9. März 1852.

Als ich vor mehreren Jahren mit dem Betriebe von Holzverkohlungen in Oefen und der Verarbeitung der entfallenden rohen Destillationsproducte zu thun hatte, kam mir unter andern auch die Aufgabe vor, reines Paraffin nach grösserem Maassstabe darzustellen, als in welchem es bisher gewonnen worden war. Dieser bekanntlich im Jahre 1830 von meinem Vater im Holztheer entdeckte wachsartige Stoff wird aus demselben dadurch abgeschieden, dass man den specifisch schwersten und schwerflüchtigsten Antheil des destillirten Theeres oder Theeröls der starken Winterkälte aussetzt, und darauf durch Säcke von grober Leinwand filtrirt, wobei eine schwarzbraune weiche Masse als höchst unreines Paraffin in einem solchen Filter hängen bleibt. Die weitere Reinigung geschieht nach der ursprünglichen Vorschrift durch starkes Auspressen, um das anhängende Theeröl zu entfernen, und sodann durch längeres Digeriren der noch braunen Substanz mit mässig erwärmter concentrirter Schwefelsäure, um alles beigemengte Brandharz (oder Empyreuma) durch Verkohlungen gänzlich zu zerstören.

Dieses Digeriren und Umschütteln mit warmer Schwefelsäure genügte nun wohl, um kleine Portionen reinen Paraffins von wenigen Lothen herzustellen. Als es sich aber darum handelte, Massen von mehreren Pfunden eben so vollständig zu reinigen und von gleicher Qualität zu liefern, so erwies sich dieses Verfahren als eine höchst langwierige und unzulängliche Arbeit, weil die geschmolzene Paraffinschicht ölarzig auf der Schwefelsäure schwimmend, nicht so leicht mit derselben in vollkommene Berührung zu bringen war, wie oft man auch das Umrühren und Aufschütteln des Gemenges wiederholen mochte, und es erschien fast unmöglich, auf diesem Wege auch für grössere Quantitäten Paraffin eine chemische Reinheit und absolute Farblosigkeit des Productes zu erzielen.

Während ich unter solchen Umständen von der Betrachtung ausging, dass die concentrirte Schwefelsäure für den gegebenen Zweck um so wirksamer sein müsste, einmal je höher ihre Temperatur an sich wäre, und zweitens, je vollständiger die Mischung der sich wechselseitig zersetzenden Substanzen zu Stande gebracht würde, fiel ich auf den Gedanken, das ganze Gemenge einer Art Destillationsprocess zu unterwerfen. Ich füllte nämlich eine grosse Glasretorte halb mit rauchendem Vitriolöl an und setzte etwa die Hälfte oder ein Drittel seines Gewichtes an rohem, wohlausgepresstem Paraffin hinzu. Darauf begann ich

langsam im Sandbade zu erwärmen und steigerte die Hitze so lange, bis endlich Dämpfe sich zu entwickeln anfangen, worauf ein dichter Nebel Vorlage und Retorte erfüllte. Es dauerte jedoch nicht sehr lange, so zeigte sich in der kalten Vorlage über etwas saurem Wasser schon auch festes Paraffin; bald fand sich die gesammte eingesetzte Masse desselben übergegangen in der Vorlage wieder und zwar von einer Reinheit, Durchsichtigkeit und Farblosigkeit, wie es kaum zuvor war gesehen worden. So waren mit einem Male alle früheren Schwierigkeiten des langsamen Digerirens beseitigt und das Paraffin konnte nunmehr, so weit eben das Rohmaterial reichte, leicht in beliebiger Menge vollkommen rein und farblos geliefert werden.

Dieser auffallend rasche und günstige Erfolg bestärkte mich in der Ueberzeugung von der ausgezeichnet kräftigen Wirksamkeit der concentrirten Schwefelsäure zu Zerstörung jeder Spur von empyreumatischer Substanz überhaupt, und ich schloss sofort aus dieser Erfahrung, dass dieselbe mit nicht geringerem Nutzen auch in andern Fällen Anwendung finden dürfte, wo die Aufgabe eine gleichartige wäre.

Es war nun hier vorzüglich die Essigsäure, auf deren reine Darstellung aus Holzessig ich zunächst Veranlassung hatte, meine Aufmerksamkeit zu richten, und nach der eben gemachten Beobachtung konnte ich nicht mehr zweifeln, dass durch Zerlegung irgend eines noch so unreinen holzsauren Salzes mittelst concentrirter Schwefelsäure eine von allem Empyreuma vollkommen freie, reine und farblose Essigsäure müsse erhalten werden können.

Um mich entschieden hievon zu versichern, wählte ich zuerst zu diesem Zwecke das sogenannte rohe Rothsatz, d. h. den mit gewöhnlicher roher Holzsäure bereiteten essigsauen Kalk, ein Salz, das in völlig trockenem Zustande eine durch beigemengtes Brandharz fast schwarzgefärbte Masse darstellt und nur durch mehrmals wiederholte Unlösung und Röstung ganz weiss hergestellt werden kann. Die Untersuchung dieser Substanz über die vorstehende Frage gewährte desshalb vorzugsweise ein praktisches Interesse, weil dieselbe unter allen essigsauen Verbindungen unstreitig am wohlfeilsten beizuschaffen ist.

Die Fabrication von Essigsäure aus holzsaurem Kalk ist an sich eben nichts neues und wird in England, wie man weiss, längst im Grossen zu allem ökonomischen Gebrauche betrieben. Indessen wendet man dort, soviel mir bekannt, zur Zersetzung dieses essigsauen Salzes immer nur wässrige Schwefelsäure an, nachdem man gefunden haben mag, dass die Destillation bei concentrirter Säure besonderen Schwierigkeiten unterliegt. Diese praktischen Schwierigkeiten zu überwinden, schien mir aber aus den angeführten Gründen gerade von der grössten technischen Wichtigkeit, nachdem ich thatsächlich überzeugt war, dass aus einem nicht absolut reinen essigsauen Salze mittelst verdünnter Schwefelsäure eine von allem Empyreuma gänzlich freie Essigsäure niemals erhalten werden könnte.

Ich behandelte also, wie gesagt, zunächst trockenes rohes Rothsalsz mit concentrirter Schwefelsäure und der erste Erfolg entsprach meiner Erwartung schon in soweit, dass etwa die Hälfte der, bei langsam geleiteter Destillation in die Vorlage übergehenden sehr starken Essigsäure durchaus klar, farblos und frei von allem empyreumatischen Geruche ausfiel. Erst von dem Zeitpuncte an, wo die Temperatur der Retorte etwas gesteigert werden musste, um weitere Dämpfe von Essigsäure überzutreiben, begann eine allmähliche braungelbe Färbung und zugleich eine eigenthümliche Trübung des sauren Destillates aufzutreten. Beide, Farbe und Trübung, zeigten jedoch einen andern Charakter, als er durch vorhandenes Empyreuma u. s. w. sonst bedingt zu sein pflegt, indem destillirte Holzsäure keineswegs trüb und in anderer Weise gefärbt erscheint. Ich suchte daher die Ursache dieser ungewöhnlichen Verunreinigung des bei steigender Hitze übergehenden Destillats in Zersetzung eines kleinen Antheils noch freier Schwefelsäure durch anwesende kohlige Substanz und in Bildung von etwas Schwefel, eine Vermuthung, in welcher mich die fernere Wahrnehmung bestärkte, dass die in obiger Weise trüb und farbig übergegangene Essigsäure durch blosse Rectification gleichfalls vollkommen klar und weiss gemacht werden konnte.

Die der erhitzten Gefässwand zunächst liegenden Schichten des Gemenges von holzsaurem Kalk und Schwefelsäure mussten nämlich offenbar auch zuerst ihre frei gewordene Essigsäure abgeben, sie ganz verlieren und bald darauf in einen Zustand von Trockenheit übergehen, in welchem dieselben endlich fähig waren, eine Temperatur anzunehmen, welche hinreichen mag, jene genannte Wechselwirkung zwischen Kohle und Schwefelsäure zu gestatten. Es schien mir sonach einzig darauf anzukommen, dass eine solche Temperatursteigerung während der Destillation der Essigsäure in keinem Theile der innern Masse zugelassen werde, um auch deren nachtheiligen Folgen auszuweichen.

Diesen Zweck suchte ich einfach dadurch zu erreichen, dass ich den Fortgang der Destillation unterbrach, sobald jener kritische Moment einzutreten begann, wo dieselbe ohne merkliche Verstärkung des schwachen offenen Feuers nicht mehr gehörig vorwärts gehen wollte, und mich alsdann bemühte, das ganze Gemenge innerhalb der Retorte oder Blase auf mechanischem Wege gründlich aufzurühren und umzuwenden, so dass die äussersten und untersten Theile wo möglich nach innen und oben, die andern noch weniger ausgetrockneten dagegen nach unten und aussen zu liegen kamen. Als ich nach dieser Operation, die wenige Minuten brauchte, mit der schwachen Feuerung wieder begann, so ging auch, wie zuvor, längere Zeit hindurch eine ganz klare und weisse Essigsäure in die kalte Vorlage über, bis sich endlich der vorige Uebelstand von Neuem meldete. Wurde sofort dieses mechanische Verfahren in gleicher Weise noch zwei bis dreimal wiederholt, so gelang es wirklich, alle Essigsäure bis auf einen ganz kleinen Rest, der zuletzt bei höherer Hitze ausgetrieben wurde, vollkommen klar und farblos abzuziehen.

Die also aus dem rohen essigsäuren Kalke erhaltene concentrirte Essigsäure konnte allerdings nicht ganz frei und rein von schwefeliger Säure oder Spuren mechanisch übergeführter Schwefelsäure ausfallen. Es ist jedoch dieser Umstand hier nicht von Belang, nachdem bekanntlich selbst bei Anwendung der reinsten essigsäuren Salze die Entstehung von etwas schwefeliger Säure in diesem Falle nicht gänzlich zu vermeiden ist und man anderseits im Zusatze von wenigem Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w. in Verbindung mit einfacher Rectification ein wirksames Mittel besitzt, diese fremden Beimengungen aus dem Essigsäure-Destillat vollständig zu entfernen.

Um sonach aus dem rohen holzsauren Kalke eine reine und concentrirte Essigsäure nach dem beschriebenen Verfahren unmittelbar und im grossen Maassstabe gewinnen zu können, handelte es sich bloss noch darum, den Destillirgefässen eine solche Form zu geben, damit jenes wesentliche periodische Aufrühren und Umwenden der gesammten Salzmasse mittelst Spateln oder Schaufeln leicht und schnell ausführbar gemacht wurde. Zu dem Ende construirte ich geräumige gusseiserne Schalen von etlichen Fussen im Durchmesser, mit einem flachen Rande versehen, auf welchen ich den ebenen Deckel aufsetzte, in dessen Mitte ein kupferner Hut angebracht war, der eine sehr gute Kühlung durch fliessendes Wasser zuliess. Der eiserne Deckel konnte sammt Hut abgehoben und nach jedesmaligem Umschaukeln der innern Masse wieder aufgebracht werden, so dass schon dieser einfache Apparat den Zweck erfüllte und im Durchschnitt gegen einen Centner reiner concentrirter Essigsäure täglich zu liefern im Stande war.

Noch etwas bequemer werden diesem Destillationsprocess halbkugelförmige eiserne Gefässe entsprechen, auf deren ebenem Rande ein gleicher Deckel passt, während die sauren Dämpfe durch eine weite Seitenöffnung in das kupferne Kühlrohr abziehen. Da unter diesen Umständen der Deckel noch leichter zu handhaben ist, so kann er nach dem Zumischen der Schwefelsäure um so rascher aufgesetzt werden, worauf das anfänglich sich etwas erhitzende Gemenge so lange sich selbst überlassen bleibt, bis ohne Feuerung keine Dämpfe mehr erscheinen und in der Vorlage sich verdichten. Diess gilt auch für das später nöthige Abheben des Deckels, der ausserdem eine kleine verschliessbare Oeffnung zum Nachgiessen von Säure haben soll.

Wer einigermaßen die besonderen Eigenschaften der rohen Holzsäure und die Bedingungen ihrer Erzeugung genauer kennt, wird wohl gerne zugeben, dass es zu ihrer vollständigen Reinigung von empyreumatischen Substanzen und zur Gewinnung einer starken Essigsäure durchaus kaum einen viel einfacheren und kürzeren Weg geben dürfte als den eben gezeigten. Dass aber die Essigsäure dadurch zunächst im concentrirtesten Zustande erhalten wird und zu mancher technischen Verwendung wieder mit Wasser verdünnt werden müsste, diesen zufälligen Umstand gerade halte ich in mercantili-scher wie in national-ökonomischer Beziehung überhaupt für einen eigenthümlichen Vorzug meines Verfahrens. Denn eben diese Concentrirung kann und

wird es erst möglich machen die Essigsäure als eine neue Waare in den allgemeinen Handel zu bringen, während gewöhnlicher, wässriger Essig, wie ausgezeichnet er sonst beschaffen sein mag, niemals eine sehr weite Fracht vertragen wird. Erst dann, wenn einst die reine Essigsäure, gleich dem Weingeist, den Oelen, dem Zucker und andern, einen wichtigen Artikel im grossen Welthandel vorstellen wird, mag sich auch die eigentliche Bedeutung der Verkohlung im Geschlossenen oder der trockenen Destillation des Holzes in ihrem wahren Lichte zeigen und man wird aufhören, rohe Erzeugnisse in grossen Massen als unbrauchbar verloren gehen zu lassen, welche so vorzüglich verwerthbar sind.

Einen ganz anderen Gang wird man freilich einschlagen, wenn nicht sowohl davon die Rede ist, reine Essigsäure zum allgemeinen Gebrauche, als nur verschiedene in den Gewerben erforderliche essigsaure Salze mittelst Holzsäure darzustellen. Hierzu genügt vollkommen eine zweimalige Destillation der rohen Holzsäure, das erstemal unter Zusatz von beiläufig zehn Procent grober Holzkohle, das zweitemal nebst feinerer Kohle mit Beimischung von wenig Braunstein und Schwefelsäure, wovon zwei Procent eines jeden zureichen. Eine wesentliche Bedingung der vollständigen Reinigung des Holzessigs ist aber hier eine möglichst langsame Leitung dieser beiden Destillationen, da sie zugleich als Digestionen zu wirken und die Verharzung oder Oxydation des sämmtlichen Brandöls zu befördern haben, was bei gänzlichem Ausschlusse der äusseren Luft durch zu rasche Dampfbildung nicht wohl gelingen kann. Das unter Beobachtung dieser Vorsicht erhaltene Essigdestillat ist bereits so farblos und luftbeständig, dass es sich z. B. zur Darstellung von Bleizucker im Grossen ganz wohl eignet und selbst sein Geschmack nur wenig mehr zu wünschen übrig lässt, der übrigens durch weitere kalte Behandlung mit Kohle auf bekannte Weise noch zu verbessern wäre.

Schliesslich will ich bemerken, dass eine zweckmässige Leitung des gesammten Verkohlungsprocesses auch auf die Reinheit und Stärke der erzeugten rohen Holzsäure selbst schon einen bedeutenden Einfluss zu nehmen vermag.

III.

Die Braunkohle von Hagenau und Starzing in Nieder-Oesterreich.

Von J. C z j z e k.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 4. Mai 1852.

Nordöstlich von Neulengbach in Nieder-Oesterreich erhebt sich der Buchberg auf 1483 Fuss, während die Thalsole des Tullner Baches daselbst bei 750 Fuss Meereshöhe beträgt. Der Buchberg ist nach Nordost in die Länge