

allein eher als sentimentalen Regungen zugänglich ist, die Erfahrungen auch und die Mithilfe der Gesundheitspolizei führten nun alle übertriebenen Befürchtungen auf das richtige Maß zurück und ebneten dem einfachen relativ billigen Verfahren Kyan's die Wege für die Zukunft.“ In Österreich sollen angeblich einmal Vergiftungsfälle beim Imprägnieren beobachtet sein. Zweifellos handelt es sich aber hierbei nicht um Sublimatvergiftungen, sondern um Verätzungen durch Salzsäure. Denn das Geheimmittel, um daß es sich bei der Mitteilung handelt, das Mycothanaton, enthält auf den Liter 500 g konz. Salzsäure, dagegen nur 14 g Sublimat. Von den Gewerbebehörden der Länder Württemberg, Baden und Bayern, in welchen zum Teil schon fast 80 Jahre kyanisiert wird, waren Angaben über durch Sublimat verursachte Schädigungen nicht zu erhalten. Selbstverständlich soll niemals bestritten werden, daß bei grober Unachtsamkeit und Unsauberkeit die Möglichkeit von Vergiftungen nicht ausgeschlossen ist. Das gilt aber auch für jeden anderen in der Holzkonservierung benutzten Stoff, wie denn z. B. am 10./7. 1913 in Tangermünde ein Schiffer durch Carbolineum in ernste Lebensgefahr geriet. Die Redewendung des Ingenieur-Chemikers Seidenreich nur in dem Heft: Die Konservierung hölzerner Maste 1910: „chronische und akute Quecksilbervergiftungen sind, wenn nicht die sorgfältigsten Vorsichtsmaßregeln bei der Behandlung der Hölzer angewendet werden, nicht selten“, ist in dieser Form nach dem Vorhergesagten mithin irreführend. Das gleiche gilt von einem in der Zeitung „Der Holzmarkt“ (Dezember 1912) anonym erschienenen Artikel, welcher von dem Geschäftsführer der Bauholzkonservierung G. m. b. H., Oberbaurat a. D. Troschel, eingeschickt wurde.

Daß ein Imprägnierverfahren verhältnismäßig bequem, gefahrlos und billig ist, ist jedoch nicht ausschlaggebend für seine Bewertung. Die Grundlage eines jeden Verfahrens, das in unserer Großindustrie angewendet werden soll, kann und muß seine Wirtschaftlichkeit sein. Diese wird aber vor allem nach den in der Praxis erreichten Erfolgen zu beurteilen sein. Bei der Holzkonservierung gibt sich die Größe dieses Erfolges in der erreichten Verlängerung der Lebensdauer des Holzes kund. Es soll von der Wiedergabe der älteren an Eisenbahnschwellen gewonnenen Zahlen abgesehen werden, da es immerhin schwierig ist, bei Schwellen den durch mechanische Abnutzung verursachten Abgang von dem durch Fäulnis bewirkten zu trennen. Nur so viel sei gesagt, daß fast durchgehends die Ergebnisse befriedigten. Das beste übersichtlichste Material zur Beurteilung der Frage nach der Lebensdauer kyanisierte Hölzer geben uns die Statistiken der Telegraphenverwaltungen. Von diesen haben in ihren Linien die Bayerische Telegraphenverwaltung über 700 000, die Württembergische rund 250 000 und die Deutsche Reichspostverwaltung über eine halbe Million Stangen. Die mittlere Lebensdauer aller dieser beträgt rund 16,5 Jahre, während die mittlere Dauer der unimprägniertenkiefernen Stangen durchschnittlich nur 5 bis 6 und der eichenen 7 Jahre beträgt. Eine Zeitletztherrschten in ganz Mitteleuropa die nach dem Bouchereiverfahren mit Kupfervitriol imprägnierten Stangen vor, und nur in Süddeutschland wurden kyanisierte Maste in größeren Mengen eingebaut. Durch die genaue sorgfältige Zusammenstellung von Geh. Oberpostrat Christiani und die auf Grund dieses Materials vom Verfasser vorliegender Arbeit durchgeföhrten im Archiv für Post und Telegraphie 1912 veröffentlichten Arbeiten wurde aber die große Überlegenheit der kyanisierten Stangen einwandfrei festgestellt. So kam es, daß zunächst die Deutsche Reichspostverwaltung nach und nach die bestehenden Boucherianstalten auflöste und zurzeit als einzige Salzimprägnierung das Kyanisierverfahren anwendet. Auch die österreichische Verwaltung ist seit dem Jahre 1909 diesem Beispiel gefolgt. Wenn es natürlich auch nicht möglich ist, aus den Zusammenstellungen der letzten Jahre allein schon die mittlere Lebensdauer zu berechnen, so haben diese Zusammenstellungen doch das Interessante gezeigt, daß von den zu gleicher Zeit eingebauten Boucheriestangen der Abfall in diesen Jahren um das Mehrfache höher gewesen ist, wie der der kyanisierten Maste. Der Einbau von kyanisierten Stangen in Deutschland und in Österreich beträgt bei den Verwaltungen zurzeit etwa 350 000 und in der Privatindustrie rund 400 000. Dazu

kommen noch kleinere Mengen in Bosnien und in den Niederlanden, den Vereinigten Staaten von Nordamerika und anderen Ländern. Es ist mithin ein kleiner Irrtum, wenn Dr. Thomann, Wien, schreibt, daß das Verfahren „nur in kleinen Mengen angewendet wird.“ Auch die Befürchtung, daß das Sublimat „bei Anwendung im Großen überhaupt nicht zu beschaffen sei“, trifft nicht zu. Die Quecksilberproduktion der letzten 10 Jahre hat sich auf fast der gleichen Höhe von rund 4 Mill. Kilo jährlich gehalten, während der Verbrauch an Sublimat zum Imprägnieren auf höchstens 300 000 kg zu veranschlagen ist.

Das Kyanisierverfahren ist unbestritten eines unserer besten und wirtschaftlichsten Imprägnierverfahren und auch für die allgemeine Anwendung (Telegraphenstangen, Bauholz, Hausschwaingmassanierungen) vorzüglich geeignet. Das schließt aber natürlich nicht aus, daß man sich bemüht, es weiter zu gestalten und auszubauen. Der nächstliegende Wunsch zur Verbesserung besteht zweifellos im Ersatz der Tränkung im offenen Bassin durch das Einpressen der Lösung im Kessel unter Druck, um auf diese Weise alle praktisch zu durchtränkenden Teile des Holzes, also mindestens das ganze Splintholz mit der schützenden Lösung anzufüllen. Die Versuche Boucheries und Kyns mit Anlagen aus Metall hatten keinen Erfolg, da die Anlagen sehr bald zerstört wurden. Auch spätere Versuche, bei denen man eiserne Zylinder mit Weichblei, Asphalt, Teer, Gummi usw. bekleidete, wurden bald aufgegeben. Derartige Überzüge schützen den Zylinder nur für verhältnismäßig kurze Zeit oder sind für den Großbetrieb viel zu teuer und unpraktisch. Eine wirtschaftliche Lösung der Aufgabe läßt sich nur durch Verwendung eines einheitlichen Baustoffes erreichen. Sie wurde ermöglicht durch den großartigen Aufschwung, den in den letzten Jahren die Praxis und die Wissenschaft des Eisenbetonbaus genommen hat. Seitdem es möglich ist, Rohre aus Eisenbeton mit einem inneren Drucke bis zu 10 Atmosphären vollständig wasserdicht herzustellen, kann man auch Imprägnierzylinder für Verwendung von Sublimatlösung aus Eisenbeton bauen. Die letzte Abbildung zeigt eine derartige Konstruktion, bei der alles, Sammelgefäß, Imprägnierzylinder und Meßgefäß, auf engstem Raum übersichtlich nebeneinander angeordnet ist.

So hat die konstruktive Praxis im Verein mit unserer wachsenden Erkenntnis in der Botanik, Pflanzenphysiologie und Chemie dazu beigetragen, ein Verfahren, das vor hundert Jahren einmal als eines der besten galt, um dann für längere Zeit hinter anderen Verfahren zurückzutreten, wieder neu zu beleben und mit einem Schlag an die Spitze zu stellen. Die Entwicklung wird zweifellos weiter fortschreiten. Aber alle Anzeichen sprechen dafür, daß für die nächste Zeit in der Holzkonservierungsindustrie das Sublimat wieder die größte Rolle spielen wird. [A. 149.]

Untersuchungen über den Gehalt der Ablauge von Sulfit-Cellulose-Fabriken an gerbender Substanz.

Von Prof. Dr. A. STUTZER, Königsberg.

(Eingeg. 4./8. 1918.)

Die Ablauge der Sulfitecellulosefabriken hat ungefähr 7° Bé. Dampft man sie bis auf ungefähr 30° Bé ein und untersucht sie nach den Vorschriften der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie auf den Gehalt an Wasser, Trockenmasse, Asche, Nichtgerbstoff und gerbender Substanz, so findet man, daß sie von letzterer erhebliche Mengen enthält. Von 100 Teilen der in der Ablauge enthaltenen organischen Trockenmasse werden rund 50 Teile von tierischer Haut aufgenommen und festgehalten. Diese Menge ist allerdings geringer als in anderen Gerbextrakten, aber das Kiloprozent gerbender Substanz kann niemals so billig gewonnen werden, wie in Form der genannten Ablauge.

Die Ablauge enthält große Mengen von Kalkverbindungen, herrührend von dem doppelschwefligeäuren Kalk, mit dem das Holz in den Cellulosefabriken behandelt wird. Der Kalk ist in der Ablauge vorwiegend an Säuren gebunden, die man mit einem Sammelnamen „Sulfoligninsäure“ be-

zeichnet. Diese leichtlöslichen Kalkverbindungen beeinträchtigen die Güte des Leders, das man nach der Behandlung von tierischer Haut mit konz. und dann wieder verd. Ablauge erhält, und es existiert eine Anzahl von Patenten, die bezeichnen, den Gehalt an Kalk zu vermindern.

Den günstigsten Erfolg erhielt ich durch Einwirkung von schwefelsaurem Ammoniak auf Ablauge. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Kalk zu Gips, der beim Konzentrieren der Ablauge durch Filtration getrennt werden kann, und das Ammoniak bildet mit der Sulfoligninsäure eine leicht lösliche Verbindung. Es ist nicht schwierig, den Gehalt an Asche bis auf 0,80% und den Gehalt an Kalk bis auf 0,08% in einem Extrakt von 30° Bé. herunter zu drücken. Einen gleich günstigen Erfolg erzielt man durch kein anderes patentiertes Verfahren. Nach dem Eindampfen der Ablauge bis auf 30° Bé. mit und ohne Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak enthielt die Ablauge:

	Kalk %	Asche %
1. ohne Zusätze	3,24	6,54
2. 1 l Ablauge mit 10 g schwefelsaurem Ammoniak versetzt	1,67	4,51
3. 1 l Ablauge mit 20 g schwefelsaurem Ammoniak versetzt	0,28	1,30
4. 1 l Ablauge mit 30 g schwefelsaurem Ammoniak versetzt	0,08	0,84

Bei meinen weiteren Untersuchungen machte ich die Beobachtung, daß der Gehalt der Ablauge an gerbender Substanz durch die Zugabe gewisser Stoffe verändert wird. Man kann ihn erhöhen und erniedrigen. Für die Ursache der Erhöhung habe ich keine zutreffende Erklärung. Nachstehend teile ich die Ergebnisse einiger Analysen mit. Um nicht zu viele Zahlen anzuführen, gebe ich nur an, wie viel gerbende Substanz in 100 Teilen der organischen Trockenmasse gefunden wurde, da hierdurch am deutlichsten die verschiedene Wirkung der Chemikalien auf den Gerbstoff zum Ausdruck kommt. Die Menge der gegebenen Zusätze beziehen sich stets auf 1 l der ursprünglichen Ablauge, die dann bis auf ungefähr 30° Bé konzentriert wurde.

	Gerbende Substanz %
1. Kein Zusatz	49,62
2. 30 g schwefelsaures Ammoniak	49,65
3. 30 g kryst. Soda	39,34
4. 30 g schwefels. Ammoniak und 5 ccm einer 25%igen Salzsäure.	45,01
5. 100 g Glycerin	38,95
(das Glycerin darf nur verdünnend gewirkt haben)	
6. 40 g kryst. Soda, dann Zugabe von 30 g Alaun	50,45
7. 30 g schwefels. Ammoniak und dann	
a) 25 ccm essigs. Tonerde	47,43
b) 50 ccm essigs. Tonerde	51,44
8. 75 g Natriumsulfat	51,74
30 g Natriumsulfat	52,47
9. 30 g Magnesiumsulfat	53,43
10. 30 g Mangansulfat	55,81
11. 30 g Ferrosulfat	57,08
12. 30 g Zinksulfat	57,43
13. Zusatz von 10 g Natriumbisulfat	57,18
Zusatz von 20 g Natriumbisulfat	54,54
14. Zusatz von 30 g Chromalaun (Extrakt sehr dunkel)	63,60
15. Zusatz von 30 g schwefels. Ammoniak und 50 g von 25%iger Phosphorsäure (Extrakt sehr dunkel)	66,55
16. 30 g schwefels. Ammoniak und 100 g einer 80%igen Essigsäure	51,14
17. Versuche mit Milchsäure. Die verwendete Milchsäure enthielt 73,9% Milchsäure und äußerte auf tierische Haut keine gerbende Wirkung. Die Ablauge wurde stets mit 30 g schwefels. Ammoniak versetzt.	

Zusatz von Milchsäure	Gerbende Substanz %
25 g für 1 l Ablauge	58,62
50 g für 1 l Ablauge	62,90
75 g für 1 l Ablauge	65,50
100 g für 1 l Ablauge	64,39

Die Wirkung der Milchsäure ist sehr auffallend. Trotzdem durch die Zusätze eine Verdünnung der in der Ablauge enthaltenen organischen Substanz stattfand und die Milchsäure an und für sich nicht gerbend wirkte, stieg der Gehalt an gerbender Substanz ungemein.

Versuche mit milchsauren Salzen ergaben ein negatives Resultat. Bei einem Versuch wurden 100 g Milchsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt, der Überschuß an kohlensaurem Kalk abfiltriert, dann 1 l Ablauge zur Flüssigkeit hinzugegeben und diese bis auf 30° Bé. konzentriert. Von 100 Teilen organ. Substanz bestanden 51,19 aus Gerbstoff. Als der gleiche Versuch mit Ammoniak gemacht war, wurden 53,10% gerbender Substanz gefunden. Nur die freie Milchsäure hat eine besondere Wirkung. Wie weit diese Erfahrungen mit Milchsäure technisch sich verwerten lassen, ist näher festzustellen. Probegerbungen ergeben ein recht zufriedenstellendes Ergebnis. Das Leder hatte eine helle Farbe. Bezüglich der Qualität des Leders erwies es sich als unnötig, bei der Herstellung des Extraktes mehr als 50 g Milchsäure für 1 l ursprünglicher Ablauge zu verwenden, entsprechend einer Zugabe von 20 kg Milchsäure zu 100 kg Extrakt von 30° Bé. Wie weit man mit der Menge der Milchsäure heruntergehen kann, müssen Erfahrungen im Großbetriebe lehren. [A. 156.]

Über eine Explosion beim Granulieren von Aluminium.

Von Dr. ALBERT HEMPEL.

Zu dem Artikel von M. Bamberger und H. v. Jüptner in Nr. 47 (Angew. Chem. 26, I, 353—355 [1913]).

(Eingeg. 17./8. 1913.)

Die betreffende Explosion kann jedenfalls nur durch plötzliche Dampfbildung entstanden sein, welche hervorgerufen wurde durch Hineinfallenlassen des mit flüssigem Metall gefüllten Siebes in eine verhältnismäßig geringe Wassermenge.

Höchstwahrscheinlich geschah das Hineinfallenlassen des gefüllten Siebes entweder infolge Bruch desselben oder infolge Erschreckens der Arbeiter bei Eintritt einer kleinen Explosion.

Derartige, von starkem Knall unter Emporspritzen des Wassers begleitete kleine, an sich ungefährliche Explosionen konnten bei der beschriebenen Weise der Aluminiumgranulation sehr leicht eintreten, denn durch das Einfließenlassen des geschmolzenen Aluminiums mittels des durchlochten Siebes bilden sich Tröpfchen geschmolzenen Metalles, welche beim Einfallen in das Wasser leicht in dünnwandige Hohlkugeln umgewandelt werden, die sehr oft hochgespannten Wasserdampf einschließen und beim Abkühlen unter starkem Knall zerplatzen.

Der Beweis meiner Erklärung ergibt sich aus folgendem: Läßt man zwecks Granulation geschmolzenes Kupfer im dünnen Strahle, pro 24 Stunden 12—15 t, in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, gefüllt mit 3000—4000 l Wasser, das durch Zu- und Abfluß kühl gehalten wird, einfliessen und dabei umrühren, so bilden sich die gewöhnlichen Granalien.

Obgleich das Zufließen des geschmolzenen Metalles doch ziemlich schnell erfolgt, pro Stunde 500—625 kg, so treten dabei doch niemals Explosionen ein.

Läßt man dagegen, wie es jetzt zumeist geschieht — Hollowshotverfahren — das geschmolzene Kupfer in Form von Tröpfchen in viel kaltes Wasser einfliessen, so bilden sich ausschließlich äußerst dünnwandige Hohlkugeln von 3—30 mm Durchmesser, und diese Kugelbildung ist von einer ununterbrochenen Kanonade begleitet, verursacht von einer Anzahl mehr oder weniger heftigen Explosionen beim Zerplatzen der mit Dampf gefüllten Hohlkugeln.

Anfangs fällt es immer schwer, die Arbeiter an diese zwar gefährlich aussehende, aber bei den nötigen Sicherheitseinrichtungen völlig gefahrlose Arbeit zu gewöhnen.

Es wäre sehr interessant, festzustellen, auf welche Weise die Hohlkugelbildung und der Einschluß von Wasser vor sich gehen.

Leipzig-Ötzsch, Juni 1913.