

- Höning und Schubert, Wiener Monatshefte **6**, 708 (1885).
Höning und Schubert, Wiener Monatshefte **7**, 455 (1886).
Melsens, Dingl. Journ. **273**, 426 (1889).
Taub, Dingl. Journ. **273**, 276 (1889).
Guignet, Compt. rend. **108**, 1258 (1889).
Lindsey u. Tollens, Liebigs Ann. **267**, 314, 372 (1892).
Winterstein, Z. physiol. Chem. **17**, 391 (1893).
Matheus, Dingl. Journ. **287**, 91 (1893).
Simonsen, D. R. P. 92 079 (1894).
Simonsen, Angew. Chem. **11**, 195 u. 219 (1898).
Classen, D. R. P. 118 868 (1899).
Classen, D. R. P. 118 540 (1899).
Classen, D. R. P. 118 542 (1900).
Classen, D. R. P. 118 543 (1900).
Classen, D. R. P. 118 544 (1900).
Classen, D. R. P. 121 869 (1900).
Classen, D. R. P. 123 911 (1900).
Classen, Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1900, 589.
Gentzen und Roth, D. R. P. 147 844a (1901).
Fenton und Gostling, J. Chem. Soc. **79**, 361 (1911).
Zimmer, Mitteil. d. landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau **2**, 245, 247 (1902).
Mathäus, Jahrb. d. Export Akad. d. K. K. österr. Handelsmuseums (1902/03).
Gostling, J. Chem. Soc. **83**, 190 (1903).
Stern, Proc. Chem. Soc. **20**, 43 (1904).
Wislicenus, Neuere Fortschritte in der chemischen Verwertung der Walzerzeugnisse und des Torfes (1904).
Rüdiger, Chemische Industr. **28**, 547 (1905).
Schwalbe, Ber. **40**, 4523 (1907).
Wallin, Schwedisches Patent 26 825 (1907).
Koerner, Angew. Chem. **21**, 2353 (1908).
Delbrück, Märkers Handbuch d. Spiritusfabrikation, 9. Aufl., S. 766 (1908).
Ruttan, J. Chem. Soc. **28**, 1290 (1909).
Ekström, Franz. Patent 402 331 (1909).
Ekström, Österr. Patent 41 479 (1909).
Ville und Mestrezat, Compt. rend. **150**, 783 (1910).
Orlowsky, Franz. Patent 405 189 (1910).
Segerfelt, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 455.
Schwalbe, Angew. Chem. **23**, 1537 (1910).
Schwalbe, Wochenschr. f. Papierfabrikation **41**, 2354 (1910).
Kiby, Chem.-Ztg. **34**, 1077 u. 1091 (1910).
Borde, Chem. News 1910, 41.
Zemplén, Fabol keszitett cukor es Alkohol (Zucker und Alkohol aus Holz), Budapest (1910).
Voerkelius, Wochenschr. f. Papierfabrikation **41**, 852 (1911).
Hirsch, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 479 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 392 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 440 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 443 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 444 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 446 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 447 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 448 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 449 (1912).
Tomlinson, U. S. A. Patent 1 032 450 (1912).
Gallagher und Little, U. S. A. Patent 1 033 064 (1912).
Foth, Z. f. Spiritus-Ind. **36**, Heft 39 u. 40 (1913).

[A. 236.]

Physikalische und chemische Eigenschaften der zur Holzkonservierung angewandten Teere und Teerderivate.

Von Dr. FRIEDRICH MOLL.

(Eingeg. 6/11. 1918.)

Durch trockene Destillation sehr verschiedener Stoffe erhält man dunkle, eigenartig riechende ölige Flüssigkeiten, welche als Teer, und zwar, je nach dem Ausgangsstoff, als Steinkohlenteer, Braunkohlenteer, Schiefer-, Buchen-, Birken-, Torftee usw. bezeichnet werden. Neben Wasser, Gasen und festen Teilen (suspendiertem Kohlenstoff) besteht die Hauptmasse jedes Teeres aus schwer- und leichtflüssigen Ölen. Die allerschwersten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Öle bilden das Pech. Die schlechten Erfahrungen, die seit alters immer wieder mit Teeranstrichen gemacht worden sind, beruhen sicher auf dem Pech, da dieses das Holz mit einer undurchdringlichen, die Wasserausdunstung völlig hindernden Schicht überzieht, ohne andererseits irgendwelche konservierenden Eigenschaften zu be-

sitzen. Gewöhnlich wird das Pech aus den Teeren abgeschieden, und zur Imprägnierung werden nur die dünnflüssigen Anteile — das Teeröl — benutzt. Den Teeren stehen die Erdöle und die natürlich vorkommenden Asphalte nahe. Alle diese Stoffe sind Gemische einer großen Menge verschiedener Verbindungen. Eine für alle Fälle zutreffende Analyse zu geben, ist nicht möglich, da die Art und Menge der einzelnen Bestandteile, sowohl nach den Ausgangsmaterialien als auch nach der Durchführung der bei der Erzeugung und Reindarstellung angewandten Prozesse außerordentlich schwankt. Immerhin können für die einzelnen Teerarten doch gewisse Stoffe als charakteristisch angesehen werden. Neben diesen weisen die Fertigprodukte jedoch auch viele gemeinsame Bestandteile und ähnliche Züge in ihrem Verhalten auf. Die tabellarische Zusammenstellung S. 798 und 799 wird den Vergleich erleichtern.

Wenn man die einzelnen Gruppen durchgeht, so findet man, daß Naphthylene und nahestehende Kohlenwasserstoffe der Gruppe V und VI auf das Erdöl beschränkt sind. Die Alkohole, Aldehyde und Ketone der Fettsäurerreihe, die Essigsäure und Verwandte kommen mit wenigen Ausnahmen nur im Holztee vor. Benzole, Naphthalin, Anthracen, Paraffine und Phenol sind allen Klassen gemeinsam. Stickstoff- und Schwefelverbindungen finden sich, wenn man von einigen wenigen Petroleumsorten absieht, nur in den Mineralteeren.

Die Grundmasse wird beim Braunkohlenteer von den flüssigen und festen Gliedern der Paraffinreihe, beim Petroleum und Erdöl neben flüssigen Paraffinen von Naphthenen und anderen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-y} gebildet.

Steinkohlenteer setzt sich vor allem aus Benzolen, Naphthalin und Anthracen zusammen. Für den Holztee sind die Alkohole, zweiwertige Phenole, Aceton, Essigsäure und andere sauerstoffhaltige Verbindungen charakteristisch.

Im allgemeinen hat die Imprägnierungstechnik mit folgenden Erzeugnissen zu tun.

A. Steinkohlenteer und Abkömmlinge.

a) Teer. Grünlich schimmernde, dunkle, in der Kälte dick werdende Flüssigkeit. Besteht bis zu 55% aus einem völlig indifferenten Pech, ferner 2—3% leichten Ölen (Benzol, Toluol), 3% Wasser und 35—40% mittleren und schweren Ölen.

Der Steinkohlenteer wird bei der Fabrikation von Gas oder von Hochofenkoks als Nebenprodukt gewonnen.

Das spez. Gewicht ist etwas höher als Wasser und liegt zwischen 1,1 und 1,2.

Die chemische Analyse gestattet, über 400 einzelne Verbindungen zu isolieren, von denen die in der Tabelle aufgeführten 100 in technisch bedeutender Menge vorkommen.

Die technische Analyse eines typischen Teeres (Berliner Gasanstalt) gibt etwa folgende Zahlen:

Benzin und Toluol usw.	0,8
Andere farblose leichte Öle	0,6
Krystallisiertes Phenol	0,2
Kresol	0,2
Naphthalin	3,6
Kreosotöl	24
Reines Anthracen	0,2
Pech	55,0
Wasser und Verluste	15,2

In jeder dieser Fraktionen sind immer noch Mengen der benachbarten vorhergehenden oder folgenden enthalten. Sie bilden also nicht scharf abgegrenzte Gruppen, daher auch die später zu gebende Zusammensetzung des Teeröles nur in den Mengenverhältnissen, nicht in der Art der vorkommenden Verbindungen abweicht.

Der hier kurzweg als Kreosot bezeichnete Teil ist allein zur Holzkonservierung geeignet. Die leichten Öle verdunsten sehr schnell aus dem Teer, Wasser hat keine antiseptische Wirkung, Pech schränkt die Wirksamkeit des Öles sehr ein oder hebt sie ganz auf. Von der Verwendung des Teeres als Holzimprägnierungsmittel ist man daher heute fast ganz abgekommen.

b) **Mittelöl.** (10—12% des Steinkohlenteeres.) Seine Bestandteile sieden zwischen 180 und 240°. Zusammensetzung: Naphthalin 40%, Phenol 25—35%, sowie Benzol und seine Homologen. Gutes Desinfizierungsmittel, dagegen zur Imprägnierung nicht geeignet, da es zu stark verdunstet.

c) **Schweres Steinkohlenöl.** In England als Creosotöl oder Deadoil bezeichnet. (24—28% des Teeres.) Dieses bildet das eigentliche Imprägnierungsöl (Teeröl, Steinkohlenkreosot usw.) des Handels. Im rohen Zustande erhält es noch gegen 20% feste Bestandteile (suspendierter Kohlenstoff und Pech), die aus ihm abgeschieden werden müssen. In der Regel wird als Kreosot der zwischen 225 und 270° übergehende Anteil bezeichnet, dagegen liegt der Siedepunkt seiner einzelnen Anteile zwischen 200 und 350°. Zusammensetzung: 10—20% Naphthalin, Naphthol (den Phenolen nahestehend), Paraffine 1%, stickstoffhaltige Basen 2—3% (Inden, Cumaron, Carbazol, Pyridin, Chinolin), höhere Kohlenwasserstoffe aus den Reihen der Naphthene, Benzol und Anthracen, geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen. Eine sehr wichtige Gruppe sind die 10 bis 20% ausmachenden sog. sauren Öle oder Teersäuren, und zwar neben Phenol, Kresol und Xylenol auch die höher siedenden Homologen bis zum Pentamethylphenol.

Diese kurze Charakteristik läßt erkennen, daß auch das Kreosotöl oder schwere Teeröl ein Gemenge der verschiedensten Körper ist. Auch das Mischungsverhältnis derselben ist je nach dem Ausgangsmaterial und dem angewandten Arbeitsprozeß sehr verschieden; daher hat die Frage, welche Bestandteile die eigentlich wirksamen sind, und wie sie ihre Wirkung beibehalten (Konstanz der Wirkung), außerordentliche Wichtigkeit. Da die einzelnen Anteile sich im Holze sehr verschieden verhalten, so daß sich die Zusammensetzung des Öles in dem imprägnierten Holze im Laufe der Zeit wesentlich ändert, so glaubte man, der Antwort nach den schutzbedingenden Anteilen dadurch näher kommen zu können, daß man diese Veränderungen feststellte. Man ging hierbei von der Anschauung aus, daß jene Anteile des Teeröles, die am längsten im Holze zu finden waren, auch die schutzbedingenden seien. Allerdings ließ man gänzlich u. a. auch jene Erscheinung außer acht, welche als Kondensation bezeichnet wird, und die darin besteht, daß Verbindungen sich im Laufe der Zeit unter dem Einfluß von Licht, Luft usw. in höhere Homologe umwandeln. Von einer allgemeine gültigen Beantwortung dieser Frage ist man aber trotz mehr als 50jährigem Studiums noch weit entfernt. Zweifellos ist nur, daß die Wirkung eines Imprägnierverfahrens zum allergrößten Teil durch das zum Imprägnieren verwandte Mittel bestimmt wird, und daß Teeröl ein sehr wirksames Mittel ist. Derartige Untersuchungen sind im Laufe der Zeit sehr zahlreich ausgeführt worden. Bahnbrechend wirkte vor allem der Vortrag des Ingenieurs Boulton vor der Institution of Civil-Engineers vom 6./5. 1884. Boulton stellte sich auf Grund seiner Studien auf den Standpunkt, daß die Wirkung allein auf den schwer siedenden Bestandteilen des Kreosotöles, besonders auf dem Acridin beruhe, während die Phenole, Kresol usw. ganz nebенständlich seien, da sie schon sehr bald aus dem Holze gänzlich verschwinden. Ähnliche Folgerungen hatten schon 1848 De Gemini, 1862 Le Rotier und 1867 Coisne aus ihren Versuchen abgeleitet, während Dr. Lethaby wieder das größte Gewicht auf den Gehalt an Phenolen legte und unter anderem das Naphthalin gänzlich aus dem Öl entfernt wissen wollte. Anknüpfend an die Boultonsche Arbeit untersuchte im Jahre 1890 Greville Williams aus der Strecke entnommene, mit Teeröl imprägnierte Schwellen auf den Gehalt und die Zusammensetzung des in ihnen noch vorhandenen Öles. Im Jahre 1907 folgte eine weitere sehr sorgfältige und umfangreiche Untersuchung von Gellert Alleman. Die von Alleman untersuchten Hölzer waren durchschnittlich fast 25 Jahre in Benutzung gewesen, und bei einem großen Teile von ihnen war überhaupt kein Kreosotöl mehr vorhanden. Auch Alleman glaubt wie Boulton nur den schwerst verdunstenden Anteilen Wichtigkeit zuzumessen zu sollen.

Trotz der sehr sorgfältigen Analysen ist es nicht mög-

lich, aus den vorgenannten Arbeiten irgendwelche bindenden Schlußfolgerungen zu ziehen, weil die für einen Vergleich unbedingt erforderlichen Analysen über die Zusammensetzung der Öle zur Zeit der Imprägnierung fehlen. Es ist sehr wohl denkbar und sogar wahrscheinlich, daß Bestandteile des Öles, die sich im Laufe der Zeit verflüchtet haben, die also bei der endlichen Untersuchung nicht mehr nachgewiesen werden, trotzdem gut antiseptisch wirksam gewesen sind oder, mit anderen Worten, bei der Erhaltung dieser Hölzer eine Rolle gespielt haben. Untersuchungen, welche auch die Beschaffenheit des Öles bei der Imprägnierung berücksichtigen und hiervon ausgehend das mit dem gleichen Öl imprägnierte Holz laufend beobachten und untersuchen, sind erst in jüngster Zeit von den Ingenieuren Hermann von Schrenk, C. B. Fults und A. L. Camerer gemacht worden. Die Hölzer der ersten Probe wurden vom November 1897 bis zum November 1906 ständig beobachtet. In der Beurteilung ihrer Ergebnisse schließen sich auch diese Forscher im allgemeinen an Boultton und Alleman an. Das gleiche gilt auch von F. L. Henley, Ingenieur der englischen Postverwaltung, der (vgl. seine Abhandlung vor dem 2. Internationalen Telegraphen- und Telephonkongress zu Paris) sogar das Naphthalin aus dem Öl entfernt wissen will. Auch Batemann spricht den Phenolen jeden Wert ab, schätzt dagegen das Naphthalin höher als Henley ein.

Zu wesentlich anderen Schlußfolgerungen kommt Dr. Meyott Tidy 1883. Dieser erklärt, daß die Wirkung der Teeröle eine dreifache ist, und daß demnach auch die Bestandteile dreifach sein könnten: 1. physikalische Wirkung, indem die Flüssigkeitsaufnahme durch das Holz gehindert wird, 2. physiologische Wirkung, indem der Geruch die Entwicklung von Lebewesen aller Art verhindert und Insekten usw. verscheucht, und 3. chemische Wirkung. Als eigentliche Ursache dieser an sich richtig erkannten Wirkung wird von Meyott Tidy allerdings irrig Koagulierung des Eiweiß angenommen. Nach einer alten überlieferten Anschauung soll nämlich die Fäulnis des Holzes von seinen Eiweißbestandteilen den Ausgang nehmen, und man glaubte diese Fäulnis durch Überführen der Eiweißbestandteile in einen wasserunlöslichen Zustand, d. h. durch Koagulierung, verhindern zu können. Jedenfalls schreibt Meyott Tidy die außerordentlich kräftige antiseptische Wirkung des Teeröles den Phenolen zu. Die schweren Öle und das Naphthalin bilden dagegen nach ihm nur das Mittel, diese Wirkung des Phenols lange aufrecht zu erhalten, indem sie die Verdunstung desselben erschweren. Besonders gilt das vom Naphthalin, welches zwar an der Oberfläche des Holzes schnell verdunstet, in tieferen Schichten aber sich in den Zellen, besonders in den Tüpfelporen, krystallisiert und zusammen mit den verharzenden hochsiedenden Ölen die ganzen inneren Zellwände mit einer wasserabweisenden Schicht bekleidet.

Es mögen an dieser Stelle einige Angaben über Verdunstung des Teeröles und sonstige Veränderungen Platz finden.

Im Sommer 1908 wurden in Sommerville 200 Schwellen mit reinem Teeröl imprägniert. Die Änderungen des Öles in der Beobachtungszeit von drei Jahren zeigt die Zusammenstellung:

	des ursprüngl. Öles	des nach 3 Jahren aus den Schwellen extrahierten Öles
Spezifisches Gewicht	1,0422	1,0688
Destillat bis 200°	1,8 %	—
zwischen 200 u. 210°	1,2 %	—
„ 210 „ 235°	16,7 %	10,4 %
„ 235 „ 315°	61,0 %	24,9 %
über 315°	19,3 %	64,7 %

In Prozenten des Gewichtes der ursprünglichen Aufnahme hatten die Schwellen über 44% verloren. Eine Anzahl der Schwellen wurde sofort nach der Imprägnierung und 24 Stunden später gewogen. Der Verlust in dieser Zeit betrug zwischen 1,5 und 7%. Fredendoll machte weitere Versuche, um festzustellen, ob sich das Verdunsten des Öles vielleicht durch Beimischung von anderen Stoffen,

besonders Petroleumrückständen, herabmindern läßt. Es wurden jedesmal 200 bzw. 500 g der Proben in einer offenen Schale im geschlossenen Raume aufgestellt und der Verlust von Zeit zu Zeit gewogen. Probe 1 und 2 von Teeröl verlor in 90 Tagen 17,32 bzw. 26,68% ihres Gewichtes. Proben 3, 4 und 5 von Teeröl verloren im Laufe eines Jahres 36%, 28% und 47%, die Fraktionen bis 235° verschwanden fast völlig. Reines Petroleumrohöl verlor nur 4%. Die Verluste der Mischungen standen in jedem einzelnen Falle in fast genauem Verhältnis zu dem Gehalte der Mischungen an Teeröl, so daß sich daraus folgern läßt, daß diese Beimischungen die Ausdunstung des Teeröles nicht im mindesten verhinderten. Des weiteren zeigte sich, daß bei reinem Teeröl der Verlust im umgekehrten Verhältnis zum spez. Gewicht steht. Der Verlust durch Verdunstung ist außerordentlich viel höher, als man gewöhnlich denkt, sehr viel höher, als Verluste an Salz, welche bei mit Salz imprägniertem Holz durch Auswaschen usw. entstehen. Wenn man aber berücksichtigt, daß beispielsweise unsere mit Teeröl imprägnierten Stangen die vier- bis fünffache Dauer (rohe kieferne Stangen 3—5 Jahre, mit Teeröl imprägniert etwa 22,5 Jahre) roher Stangen aufweisen, so fällt ein gut Teil der Bedenken wegen der Ausdunstung weg. Man muß eben immer dessen eingedenken bleiben, daß das verdunstete Öl, wie ja aus der Lebensdauer des Holzes hervorgeht, seine Pflicht getan hat. Freilich wird man solche Öle, die gar zu schnell verdunsten, vermeiden; u. a. können aus diesem Grunde Stoffe, wie Benzin, Benzol, Petroleum usw. — ganz abgesehen von ihrer Feuergefährlichkeit — und Carbol niemals geeignete Holzschutzmittel darstellen. Die von 200° aufwärts siedenden Anteile werden durch die höher siedenden Anteile des Öles genügend lange fixiert, um ihre Wirkung entsprechend auszunutzen. Weiß machte in dieser Beziehung sehr interessante Versuche, indem er Teeröle in fünf Fraktionen trennte, die er entsprechend den hauptsächlich in ihnen enthaltenen Anteilen bezeichnete als

1. die Fraktion der Teersäuren,
2. der Naphthalinöle,
3. der leichten Anthracide,
4. des schweren Anthracenöles, und
5. des Rückstandes.

Hölzer, welche mit den einzelnen Fraktionen imprägniert wurden, verloren in der gleichen Zeit von zwei Monaten 34,7%, 21%, 16%, 6,2% und 4%, während ein mit dem ursprünglichen Öl, aus welchem diese fünf Fraktionen genommen waren, imprägniertes Holz fast genau 5% verlor. Genauso dasselbe fand Tee s d a l e . Das Kreosotöl als Ganzes war annähernd ebenso beständig wie die beiden höchstsiedenden (Siedepunkte über 295°) von den fünf Fraktionen, in die Weiß und Tee s d a l e die von ihnen untersuchten Öle geteilt hatten.

Auch durch Auswaschen gehen Bestandteile des Öles verloren. Es ist dieses wichtig festzustellen, da häufig als Hauptvorzug der Teeröle gerade ihre Wasserunlöslichkeit betont wird. Von der Carbonsäure kann man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur 6%ige Lösungen herstellen. (Vergleichsweise sei erwähnt, daß das ebenfalls als Imprägniermittel im weitem Umfange angewandte Sublimat fast die gleiche Lösungsfähigkeit besitzt.) Die Befürchtung wesentlicher Verluste durch Auswaschen infolge Regen usw. (abgesehen soll hier jedoch von Wasserbauhölzern usw. werden, da deren Verhältnisse bisher nicht genügend genau studiert wurden) scheint jedoch nach allen darüber stattgefundenen Untersuchungen stark übertrieben zu sein. Sie wird u. a. für das außerordentlich leicht wasserlösliche Zinkchlorid sogar von Dr. Thoman, Chemiker der Guido Rüters Werke in Wien, deren Hauptfeld Teerölprägnierung ist, bestritten.

Am wenigsten erforscht sind bisher die Veränderungen, welche das Öl durch chemische Umsetzung erleidet. Möglichkeiten hierzu sind vor allem in dem außerordentlich verschiedenen Charakter der einzelnen Bestandteile des Öles (z. B. auf der einen Seite die sauren Phenole, und auf der anderen Seite basische Bestandteile, wie Pyridin) gegeben. Unter der Einwirkung von Luft, Licht und Wärme bilden besonders die Phenole mit den Basen Kondensationsprodukte von harzartigem Charakter.

Aus allen diesen Untersuchungen geht zweifellos das eine hervor, daß das dem Holze zugesetzte Kreosotöl seine Zusammensetzung im Laufe der Zeit sehr stark ändert, und daß vor allem die niedrig siedenden Anteile, besonders die Phenole und Verwandten sich nach längerer Zeit nicht mehr nachweisen lassen.

Die Hauptfrage der Teerölprägnierung, welche von allen den Komponenten des Öles die eigentlichen Träger der antiseptischen Wirkung sind, ist trotz aller eingehenden Forschungen jedoch noch recht weit von ihrer Lösung entfernt. Gerade sie ist aber unbestritten außerordentlich wichtig, denn für die Bewertung eines Öles zur Imprägnierung ist selbstverständlich die richtige Einschätzung des antiseptischen Wertes seiner Bestandteile von grundlegender Bedeutung. Es dürfte heute wohl kaum ein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die eigentliche Schutzwirkung von Imprägnierstoffen in ihrer spezifischen Giftwirkung auf die lebenden Pflanzenzellen, d. h. in diesem Falle auf die Elemente der Holzzerstörenden Pilze, zu suchen ist. Daß die bloße Umhüllung oder Umkleidung des Holzes mit wasserundurchlässigen öligen Schichten nicht genügt, zeigen die ergebnislos verlaufenen Versuche zum Holzschutz durch Leinöl, Firnis und vor allem durch die indifferenten Öle der Petroleumindustrie.

Nun wird häufig in Abhandlungen über Teerölprägnierungen versucht, die Wertlosigkeit der Phenole aus einer Arbeit des berühmten Mediziners Dr. Robert Koch abzuleiten. (Z. B. in dem Artikel: „Zur Frage der Holzkonservierung“ von Seidenstucker, Chem.-Ztg. 1909.) Dieser hatte nämlich gefunden, daß Lösungen des Phenols in Öl oder Alkohol „nicht die geringste antiseptische Wirkung“ hätten, und daß nur wässrige Lösungen Erfolge geben. Kochs Arbeiten beziehen sich jedoch auf Bakterien und Mikroorganismen, nicht aber auf hochorganisierte Pilze. Nach Untersuchungen von Forstassessor Dr. Netzsch und Hauptmann Malenkowic steht jedoch die Wirksamkeit der Teeröle im geradem Verhältnis zu ihrem Gehalte an Phenolen. Im übrigen scheint, worauf auch schon eine ältere Arbeit von H. K. Bauer hingedeutet hat, die Wirkung wirklich mit dem Wasser zusammenzuhängen. Wir hätten es nach diesen Forschern in der Tat mit wässrigen Lösungen der Phenole zu tun, zu denen das Wasser durch Regen, Schnee, Nebel usw. geliefert wird. Es bilden sich dadurch — wenn auch nur allmählich — jene außerordentlich stark antiseptisch wirkenden Lösungen der Teersäuren. Freilich werden die Phenole gleichzeitig nach und nach zum Verschwinden gebracht, aber einmal geht dieses Verschwinden langsam vor sich, und dann ist es doch auch insofern kein Nachteil, als gerade dadurch erst die Wirkung ausgelöst wird, denn durch den fortgesetzten Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit werden immer neue Anteile der sauren Öle in Lösung gebracht und kommen an die Oberfläche des Holzes. Diese frischen, gewissermaßen in statu nascendi befindlichen Teile verleihen dem Holze einen außerordentlich wirksamen Schutz.

Das Naphthalin wird von Malenkowic, der in den letzten Jahren sich speziell mit dem Studium der Wirkung von organischen Verbindungen beschäftigt hat, als ungeeignet für die Holzkonservierung bezeichnet. Doch dürfte die Anschauung von Dr. Meymott Tidy richtiger sein, wonach auch das Naphthalin bei der Abhaltung von Pilzwucherungen günstig wirkt.

Die Wirkung einzelner, besonders charakterisierter Bestandteile des Teeröles steht etwa in folgendem Verhältnis zueinander:

Kresol	= 100 (Heidenstamm)
Phenol	= 25—50 (Malenkowic)
Teeröl mit 10% Phenol . . .	= 2,5—5 (Malenkowic)
Phenolfreies Teeröl	= 1,3 (Malenkowic)

Aus der ganzen Reihe der besprochenen Untersuchungen läßt sich entnehmen, daß die nach längerer Zeit noch im Holze befindlichen Öle ungefähr dem zuletzt genannten entsprechen. Bei dem bis jetzt fast überall verlangten Gehalt von Teersäuren, welcher sich zwischen 5 und 15% bewegt, ist anzunehmen, daß die Wirkung des Teeröles zur Zeit der Imprägnierung der Endwirkung um das Zwei- bis Dreifache

überlegen ist. Eine noch weitere Steigerung der Anfangswirkung durch größeren Gehalt an Phenol ist jedoch nicht zu befürworten, da die am stärksten wirkenden Teile auch am schnellsten verschwinden. Die niedrig siedenden Phenole geben nur die kräftige Anfangswirkung, während die Nachhaltigkeit der Wirkung durch die höher siedenden Anteile geschaffen werden muß. Ein zu hoher Prozentsatz an hochsiedenden Ölen hat umgekehrt auch seine Nachteile, da diese schlecht in das Holz eindringen. Man könnte sie zwar durch höhere Temperaturen dünnflüssiger machen, doch wird schon bei Bädern von 100—120° die Holzfaser nicht unbedenklich angegriffen. Die Zusammensetzung, wie sie durch die zurzeit gültigen Bestimmungen gewährleistet wird, scheint mithin den Bedürfnissen der Praxis am besten gerecht zu werden.

Als schädliche Beimischungen sind die stickstoff- und schwefelhaltigen Körper anzusehen. Isoliert wirken diese teilweise sogar wachstumfördernd auf Pflanzen und mithin auch auf Pilze. Zusammenfassend haben wir als die eigentlichen Träger der Wirkung des Teeröles die Teersäuren und die Kohlenwasserstoffe der Naphthylen-, Naphthen-, Benzol- und Naphthalinreihe anzusehen.

Bei der Untersuchung der zur Holzkonservierung bestimmten Teeröle durch die Aufsichtsbeamten wird in der Regel nur der Gehalt der sauren Öle genauer bestimmt. Doch muß gleich betont werden, daß die hierzu angewandte Methode nur für die technische Praxis genügt, chemisch einwandfreie Resultate gibt sie, wie neuere Arbeiten von G r a e f e gezeigt haben, nicht, da mit den sauren auch neutrale Öle mitgehen. Die Prüfung wird so gehandhabt, daß in einem graduierten Zylinder eine bestimmte Menge, etwa 100 ccm des Teeröles, mit der gleichen Menge 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt werden. Danach läßt man absitzen. Es bilden sich dann zwei, eigentlich drei Schichten, von denen die untere Natronlauge mit Phenol, die obere das von dem Phenol freie Öl ist. Was an dem Öl an Hundert fehlt, wird in der Regel als Phenol angenommen.

Frisches Steinkohlenteeröl ist gelblichgrün, fluoresciert leicht und dunkelt bei längerem Stehen an der Luft nach, es wird alsdann in der Aufsicht grün und im durchscheinenden Lichte braunrot. Sein Geruch ist unangenehm, das spez. Gewicht ist nur sehr wenig über 1. Die fraktionierte Destillation eines typischen deutschen Teeröles zeigt folgende Zusammensetzung des Öles:

bis 170° leichte Kohlenwasserstoffe und Wasser	1,5%
170—205° feste und flüssige Phenole und Kresole	8,0%
205—210° Phenol, Kresol und Naphthalin fest	7,0%
210—235° meist Naphthalin fest	54,0%
235—240° Naphthalin und Anthracen fest	5,0%
240—270° Anthracenöl.	3,5%
Über 316° Pech, fester Rückstand	11,0%

Die Bestimmungen über die Beschaffenheit des Teeröles sind, wie man aus dem ganzen bisher Gesagten schließen kann, nicht leicht einwandfrei zusammenzufassen. Ein aus fast 400 Stoffen zusammengesetztes Gemisch, bei dem noch dazu die Menge und die Art der einzelnen Stoffe infolge der bei der Darstellung der Rohmaterialien in jedem Betriebe anders geleiteten Prozesse wechselt, kann unmöglich in eine starre Formel hineingepräßt werden. Hier liegt denn auch einer der Hauptnachteile des Teeröles gegenüber Salzen. Während wir bei den zur Holzkonservierung verwandten Salzen in der Lage sind, diese jederzeit in derselben Qualität zu erhalten, ist ein gleiches bei Teerölen vollständig unmöglich. Teeröl ist, das muß man sich stets vor Augen halten, das Nebenprodukt eines Nebenproduktes. Teer wird nicht um seiner selbst willen hergestellt, sondern als Nebenprodukt der Gas- oder Koksfabrikation gewonnen, und auch die Weiterverarbeitung des Teeres hat nicht so sehr die Gewinnung von Teeröl als vielmehr die Darstellung von Benzol und den Grundstoffen zur Farbenfabrikation einerseits und Pech andererseits zum Ziele. Die verschiedenen Interessen der Industrie in den einzelnen Ländern drücken sich daher auch schon in der Beschaffenheit der zur Holzkonservierung abgegebenen Öle aus.

In Amerika geht das Ziel der Teerdestillateure vor allem auf die Gewinnung möglichst großer Mengen von Pech hin-

aus. Das amerikanische Teeröl weicht daher außerordentlich stark von den deutschen Ölen ab. Die verschiedenen zurzeit maßgebenden Vorschriften über Öle lassen die Unterschiede ziemlich deutlich durchblicken. Die wichtigsten derselben folgen nachstehend:

1. Preußisch-Hessische Eisenbahngemeinschaft.

Das Teeröl soll reines Steinkohlenteeröl und so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation von 150 bis 235° höchstens 25% überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Sein Gehalt an sauren Bestandteilen (carbolsäurehaltigen Stoffen), die in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15 löslich sind, muß mindestens 6% betragen.

Das spez. Gewicht bei 15° soll zwischen 1,04 und 1,15 liegen. Das Öl muß bei +40° vollkommen klar sein. Es muß beim Vermischen mit gleichen Raumteilen Benzol (kristallisiertes) klar bleiben, ohne mehr als Spuren ungelöster Körper auszuscheiden. Zwei Tropfen dieser Mischung sowohl als auch des unvermischten Öles müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filterpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Flecken ungelöster Stoffe zu hinterlassen.

Der Aufsichtsbeamte hat sich durch Untersuchung von Proben davon zu überzeugen, daß die zur Verwendung kommenden Tränkungsstoffe den vorgeschriebenen Bedingungen entsprechen. Diese Prüfungen erfolgen nach Maßgabe der hierfür gegebenen besonderen Vorschriften. Den Ort der Probeentnahme zu wählen, bleibt den Aufsichtsbeamten überlassen. Nicht vorschriftsmäßig befundene Tränkungsstoffe sind von der Verwendung auszuschließen. Entsteht bei der Prüfung Zweifel über die Güte der Verwendungsstoffe, so hat der Aufsichtsbeamte schleunigst die Entscheidung durch die Chemische Versuchsanstalt in Berlin herbeizuführen. Keinesfalls dürfen Tränkungsstoffe eher verwendet werden, als bis unzweifelhaft festgestellt ist, daß sie den Bedingungen entsprechen. Von den untersuchten Proben hat der Aufsichtsbeamte je $\frac{1}{2}$ l sechs Monate lang aufzubewahren.

2. Vorschriften der American Railway Engineering and Maintenance of Way Association vom Januar 1909.

Das Teeröl soll von Steinkohlenteer gewonnen sein und keine andersartigen Öle enthalten. Es soll bei 38° vollständig flüssig sein, keine festen Stoffe enthalten und ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,03 haben. Bei der Destillation sollen

bis 200° nichts
„ 210° nicht mehr als 5%
„ 235° nicht mehr als 25%

übergehen. Der Rückstand über 335° soll 5%, der Wassergehalt 3%, der Gehalt an Naphthalin 30% und der an Teersäure 10% nicht übersteigen.

3. National Electric Light Association.

Die National Electric Light Association, welche den größten Teil der elektrischen Kraft- und Lichtgesellschaften Nordamerikas umfaßt, bestimmt:

1. Das Öl soll ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,03 und höchstens 1,08 bei 38° haben. Wenn das Gewicht bei höherer Temperatur gemessen wird, so ist für jeden Temperaturgrad eine Korrektur von 0,0008 einzuführen. Das Öl soll in heißem Benzin höchstens 1% unlöslichen Rückstand geben. Der Wassergehalt darf nicht höher als 2% sein. Das Öl muß mit absolutem Alkohol zu gleichen Teilen mischbar sein. Die Teersäuren dürfen nicht mehr als 8% betragen. Bei der Probdestillation dürfen

bis 205° höchstens 5%,
„ 235° „ 35%,
„ 315° „ 80%.

überdestillieren. Der Koksrückstand darf 2% nicht übersteigen. Das Destillat zwischen 205° und 235° soll beim Abkühlen auf 50° Naphthalin ausscheiden.

4. Forstverwaltung der Vereinigten Staaten.

Das Teeröl darf nicht mehr wie 3% Wasser enthalten, das spezifische Gewicht bei 60° soll mindestens 1,04 sein. Es sollen überdestillieren:

bis 205° nicht mehr als 5%	
„ 235° „ „ 40%, nicht weniger als 5%	
„ 250° „ „ 50%, „ „ „ 15%	
„ 295° „ „ 65%, „ „ „ 30%	
bei 355° soll der Rückstand weich sein.	

5. General-Postverwaltung von Großbritannien.

Das Öl soll bei 38° vollständig flüssig sein, es dürfen nicht mehr als 2% unter 100° flüchtige Anteile darin sein, der Rückstand bei Destillation über 316° soll nicht mehr als 35% und nicht weniger als 25% betragen. Der Gehalt an Naphthalin soll zwischen 15 und 25% liegen, der Gehalt an Phenolen darf höchstens 5% sein.

6. Österreichische Postverwaltung.

Das zur Imprägnierung verwendete Teeröl darf nur aus Steinkohlenteeröl gewonnen sein. Es muß bei der Temperatur von 30° dünnflüssig und frei von ungelösten Stoffen sein, so daß es in ein lufttrockenes Hirnholz rasch eindringt, ohne andere als ölige Bestandteile zu hinterlassen. Bei der Destillation des Teeröls dürfen bis 150° höchstens 3%, bis 200° höchstens 7% und bis 235° höchstens 40% übergehen; bis 300° sollen mindestens 60% des Öles übergegangen sein.

An sauren Bestandteilen, die in Natronlauge vom Raumeneinheitsgewicht 1,15 löslich sind, muß das Teeröl mindestens 6% besitzen. Das Raumeneinheitsgewicht des Teeröls soll bei 15° zwischen 1,04 und 1,1 liegen.

7. Ungarische Verwaltung.

Die ungarische Verwaltung verlangt ein spezifisches Gewicht zwischen 1,04 und 1,10, 10% Phenol und mindestens 12% Naphthalin.

8. Great Western Railway.

Das Öl soll bei 30° vollständig flüssig sein und bei Abkühlung bis auf 25° flüssig bleiben, bis 315° dürfen höchstens 25% Rückstände bleiben. Wasser darf höchstens 3%, Teersäuren, welche durch Ätznatronlauge nachgewiesen werden, bis 8% anwesend sein, das spezifische Gewicht soll zwischen 1,04 und 1,08 liegen.

9. London and South Western Railway.

Das Öl soll frei von jeder Beimischung sein, muß bei 15° vollständig flüssig sein und darf auch bei längrem Stehen unter dieser Temperatur keine Ausscheidungen geben. Es soll mindestens 8% Teersäure enthalten und 25% Rückstand bei 315°.

10. London and North Western Railway.

Das Öl soll bei 32° vollständig flüssig sein, darf bei Abkühlung auf 15° höchstens 20° ausscheiden und muß mindestens 8% Teersäure enthalten und mindestens 25% über 315° destillierender Stoffe. Der Siedepunkt darf nicht niedriger als 205° sein und die ersten 25% des Destillats müssen ein größeres spezifisches Gewicht als Wasser haben.

11. Great Northern Railway.

Das Öl soll bei 35° vollständig flüssig sein. Das spezifische Gewicht bei 35° soll zwischen 1,025 und 1,045 liegen. Das Öl muß mindestens 5% Teersäuren enthalten, welche auf Zusatz von Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,120 ausgeschieden werden. Bei Abkühlung auf 15° muß das Öl nach zwölfständigem Absitzen mindestens 30% Naphthalin ausscheiden. Unter 170° dürfen, Wasser eingeschlossen, höchstens 4% überdestillieren, zwischen 170 bis 210° höchstens 12%, zwischen 210 und 270° mindestens 50 und höchstens 60%. Der über 270° destillierende Anteil soll nicht weniger als 25% und nicht mehr als 30% betragen.

Die im vorstehenden zusammengestellten Vorschriften zerfallen in zwei deutlich unterschiedene Gruppen, die europäische und die nordamerikanische.

Die europäischen Bestimmungen sind meist dadurch entstanden, daß die einzelnen Verwaltungen die in ihrem Bereich erhältlichen Öle durch Imprägnieren von Holz durchprobiert haben. Die Öle, welche bei diesen Proben am besten abschnitten, wurden als Norm aufgestellt und nach ihnen die Bestimmungen derart abgefaßt, daß man möglichst Öle von der gleichen Zusammensetzung erhielt.

Die amerikanischen Bestimmungen sind einander viel

ähnlicher. Alle legen ein ziemlich großes Gewicht auf hochsiedende Öle. Sie sind meist auf Verdampfungs- und Verdunstungsversuchen von Ölen aufgebaut. Auf Grund dieser Versuche wurden dann die Öle für die besten erklärt, welche die geringste Verdunstung aufwiesen. Da aber diese Öle wiederum sehr viel teurer als solche mit verhältnismäßig niedrig siedenden Anteilen sind, so lassen sich die amerikanischen Bestimmungen nur unzureichend in die Praxis übersetzen und stellen daher im Gegensatz zu den europäischen Bestimmungen nicht tatsächlich gebrauchte Bestimmungen, sondern nachzustrebende und nach Möglichkeit zu erreichende Ziele dar.

Die schärfste von allen Vorschriften ist zweifellos die amerikanische Maintenance of Way specification. Sie stellt die höchsten Anforderungen an den Siedepunkt. Wenn die übrigen Eigenschaften von Ölen gleich sind, so läßt sich allerdings wohl kaum bestreiten, daß das höher siedende Öl vom Gesichtspunkte der Beständigkeit aus das bessere ist. Aber allein kann der Siedepunkt nicht ausschlaggebend sein. So stellte z. B., was auch die Untersuchungen von Hauptmann Malenkowic bestätigen, I. M. Weiß fest, daß die antiseptische Wirksamkeit der Fraktionen von 200° aufwärts genau im umgekehrten Verhältnis zum Siedepunkt stehe. Je mehr hochsiedende Anteile ein Öl enthält, desto weniger wirksam ist es demnach. Noch mehr spricht aber gegen die zu scharfe Anspannung der Anforderungen der wirtschaftliche Standpunkt. Tatsächlich ist zurzeit das einzige Teeröl, welches auf dem Weltmarkt konkurrenzfähig ist, und welches auch in großer Menge nach Nordamerika exportiert wird, das deutsche Teeröl, das wesentlich hinter den amerikanischen Vorschriften zurückbleibt. Daß diese Vorschriften auch für die amerikanischen Produzenten viel zu scharf sind, konnte in jüngster Zeit festgestellt werden. Von 26 im ganzen Lande eingeforderten Proben entsprachen nur drei den gestellten Anforderungen voll.

Die vorstehenden Ausführungen dürften genügend gezeigt haben, daß die Frage, ob die vorhandenen Bestimmungen über die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Teeröls ausreichen, oder ob Änderungen wünschenswert sind, von so vielen Bedingungen abhängt, daß sie allgemein überhaupt nicht beantwortet werden kann. Die Antwort auf die Frage, was gutes Teeröl ist, wird schon danach verschieden lauten, ob sie von einem Produzenten oder von einem Konsumenten gegeben wird. Der erste wird immer seine Abfallöle für Holzkonservierungszwecke zu verwerten suchen, der andere wird immer das Hauptgewicht auf größtmögliche Wirtschaftlichkeit beim Bezug des Öles legen, ohne dabei die Bedingungen der Wirksamkeit und der Beständigkeit aus den Augen zu lassen. Auch die Frage, ob und in welchen Mengen Teersäuren und Naphthalin im Öl enthalten sein sollen, läßt sich trotz 50jährigen Kampfes der Meinungen auch heute noch nicht entscheidend beantworten. Wenn wir aber sehen, daß ein Öl in der Zusammensetzung, wie wir es erhalten, dem Holze einen ausreichenden Schutz gibt, so müssen wir es vorläufig auch in dieser Zusammensetzung für gut ansprechen. Zu weit getriebene Spezifikationen und Spitzfindigkeiten in der Untersuchung sind bei einem so außerordentlich komplizierten Stoff wie Teeröl, wertlos.

Die Prüfung des Öles wird im allgemeinen in folgender Weise gehandhabt:

1. Auf Wasser.

Ein graduiertes Meßzylinder wird mit 400—500 ccm Teeröl gefüllt, einige Minuten gut geschüttelt und dann 8—10 Stunden absitzen lassen. Während dieser Zeit sammelt sich das Wasser über dem Öl an.

2. Auf feste Anteile.

50 g Teeröl werden in reinem Benzol aufgelöst und filtriert, der Niederschlag wird mit Benzol ausgewaschen, bis dieses vollkommen klar abläuft, und der auf dem Filter gebliebene Rückstand gewogen.

3. Spezifisches Gewicht.

Das Teeröl wird im Wasserbade auf die in den Vorschriften geforderte Temperatur gebracht und das spezifische Gewicht mittels eines Präzisionsräometers bestimmt.

4. Teersäuren.

Die rohe technische Bestimmung geschieht durch Aus-

schütteln mit Natronlauge. Einen genaueren Wert ergibt folgendes Verfahren. 100 ccm Teeröl werden bis 315° destilliert und das Destillationsprodukt in einen großen Kolben gegeben, welcher mit 30 ccm Natronlauge von 1,20 Gewicht gefüllt ist. Der Kolbeninhalt wird unter Erwärmung gut geschüttelt und alsdann absitzen gelassen. Die obere Flüssigkeit wird sorgfältig abgehebelt und abermals mit 20 ccm Natronlauge behandelt. Dasselbe Verfahren wird dann noch ein oder zweimal wiederholt. Die bei den einzelnen Teilprozessen unten in dem Kolben gebliebenen Natronlaugenauflösungen werden vereinigt und abgekühlt. Der größte Teil der in ihnen noch vorhandenen Kreosotteilchen scheidet hierdurch aus, durch Sieden werden auch die letzten Reste herausgetrieben, dann wird verdünnte Schwefelsäure bis zur Neutralisation zugefügt, und dadurch werden die Phenole ausgeschieden. Die ausgeschiedenen Phenole kann man nun noch einmal mit Natronlauge und Schwefelsäure behandeln. Nach neueren Arbeiten von Dr. Graefe zur Kreosotbestimmung in Braunkohleprodukten ergibt dieses Verfahren zur Bestimmung von Teersäuren trotz sorgfältigster Arbeit keine zuverlässigen Zahlen. Es ist aber zurzeit das einzige, welches überhaupt in der Praxis angewendet werden kann. Der Fehler besteht nach Graefe darin, daß die Natronlauge nicht nur mit den reinen Teersäuren, sondern noch mit einer Anzahl anderer zum Teil noch gar nicht näher untersuchter Bestandteile des Öles reagiert, so daß auf diese Weise der Gehalt an Teersäuren größer erscheint, als er tatsächlich ist.

5. Destillationsversuch.

100 g wasserfreies Teeröl werden in einen Destillationskolben von 250 ccm Inhalt gebracht und destilliert. Die Temperatur wird mit einem Quecksilber-Stickstoffthermometer gemessen, welches Ablesungen zwischen 170° und 550° gestattet. Das Thermometer ist so einzustellen, daß seine Kugel vollständig von Dampf umhüllt und 15 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist.

B. Braunkohlenteer.

a. Teer. Während der Steinkohlenteer ein wenn auch sehr wertvolles Nebenprodukt der Gas- und Hochofenkoksfabrikation bildet, ist der Braunkohlenteer Selbstzweck der Destillation. Denn die Braunkohle selbst hat technisch nur begrenzte Verwendungsmöglichkeit, während die aus ihrem Teer gewonnenen Produkte, vor allem Solar- (Breun-)öl und Paraffin, einen Welthandelsartikel bilden. Wenn bitumenreiche Braunkohle zur Verfügung steht, so wird der Schmelzprozeß daher stets so geleitet, daß der Anteil an diesen Stoffen möglichst groß ausfällt. Der Braunkohlenteer ist bei gewöhnlicher Temperatur butterweich, bedeutend leichter als Wasser (spez. Gewicht 0,85—0,91 gegen 1,05 bis 1,15 bei Steinkohlenteer), und seine Teile sieden zwischen 80 und 400°, die Hauptmenge gegen 350°. Die technische Analyse eines mittleren Teeres ergibt etwa 33% Öle, 63% Paraffine, 2% Koks und 2% Gase oder noch weiter gegliedert 5% leichtes Öl (Braunkohlenbenzin), 5% Solaröl (Brennöl dem Petroleum gleich oder besser), 10% helles Paraffinöl, 40% schweres Paraffinöl (Fettöl, Gasöl, zur Ölgaserzeugung benutzt), 5% Weichparaffin, 10% Hartparaffin, 2% Gase, 3% Koks, 5% Asphalt und Goudron und 15% saure und neutrale Öle.

Die Hauptmasse des Teeres bilden flüssige und feste Glieder der Paraffin- (Methan-) und der Olefin- (Äthylen-)reihe, und zwar von den ersten rund 55%, von den Olefinen gegen 25%. Dazu kommen geringe Mengen Benzole vom Benzol bis zum Mesitylen, Naphthene, Anthracene, Naphthalin (0,2—0,5%), schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen derselben Art, wie beim Steinkohlenteer (bis zu 2%). Gegenüber diesem sind also das Naphthalin in sehr geringer, die Glieder der Paraffinreihe in sehr großer Menge vertreten. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Olefine) sind antiseptisch ziemlich gleichwertig. Fast alle hemmen die Entwicklung von Pilzen. Dem Steinkohlenteer (um Mißverständnisse zu vermeiden, sei es ausdrücklich betont, daß dieser Vergleich sich nicht auf Teeröl bezieht, sondern nur auf den Teer) ist der Braunkohlenteer als Konservierungsmittel bedeutend überlegen, da in ihm die festen Stoffe (Goudron, Pech) nur in sehr geringer Menge vor-

kommen (8% gegen 55%), wogegen die Teersäuren wie im Steinkohlenteer gegen 15% ausmachen. Qualitativ setzen diese sich aus denselben Bestandteilen zusammen, nur überwiegen hier die zweiwertigen Phenole, besonders die Glieder der Guajacolreihe. Diese haben vor dem Phenol bei ziemlich gleicher antiseptischer Kraft den Vorteil des bedeutend höheren Siedepunktes voraus.

Braunkohlenteer ist in Deutschland und England mehrfach mit gutem Erfolge zur Konservierung von Grubenholzern und Eisenbahnschwellen benutzt worden. Die allgemeinere Anwendung wurde dadurch verhindert, daß die Braunkohleproduktion erst spät eine feste Stellung erwerben konnte, als sich die Steinkohlenteere schon lange in der Holzkonservierungstechnik fest eingebürgert hatten. Dazu kommt, daß bis jetzt wenigstens noch die aus dem Braunkohlenteer gewonnenen Erzeugnisse, Solaröl, Paraffin und Schmieröl, guten Absatz zu angemessenen Preisen finden, und daß es auch gelungen ist, Braunkohlenteerdestillate als Antriebsmittel für Motoren dienstbar zu machen. In Ländern mit wenig entwickelter Industrie, wie Österreich, wo der Anfall an Steinkohlenteer gering ist, wo aber Braunkohlen in großen Mengen zur Verfügung stehen, hat dagegen die Eignung des Braunkohlenteers zur Holzkonservierung große Bedeutung, ferner überall dort, wo Steinkohlen oder Steinkohlenteer nur zu hohen Preisen zu haben sind, während Braunkohlen an Ort und Stelle gefunden werden. Eigenartigerweise sind dabei gerade die Kohlen, die wegen geringen Bitumengehaltes zurzeit als minderwertig gelten (weil die Paraffinausbeute zu klein ist), am besten, denn sie geben einen um so höheren Anteil an Naphthenen, Olefinen, sauren Ölen usw. Die Paraffine wird man zweckmäßig vorher abpressen.

b. Braunkohlenkreosot. Da für Paraffin und Schmieröl die sauren und basischen Bestandteile schädliche Beimischungen darstellen, so werden sie aus diesen abgeschieden, und zwar die Pyridinbasen usw. durch Zusatz von Schwefelsäure, die Phenole und Homologen durch Natronlauge. Diese letzteren bilden dabei eine dickflüssige schwarze Masse. Häufig wird nun das durch die Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Säureharzgemisch dazugegeben, um einen Teil des Natrons wieder zu gewinnen. Das überbleibende Kreosotöl ist in seiner Zusammensetzung noch nicht ganz aufgeklärt. Als Mittel aus einer ganzen Anzahl Bestimmungen kann angenommen werden, daß es zu je einem Viertel aus Ätznatron, Wasser, Phenolen und neutralen Ölen besteht. Diese letzten sind bis jetzt sehr ungenügend untersucht; festgestellt ist, daß sie einen ziemlich hohen Gehalt an stickstoff- und sauerstoffhaltigen Anteilen haben. Vielleicht ist ein Teil davon den Polymethylenen, Naphthenen, Naphthensäuren und vor allem Ketonen der Fettreihe verwandt. Die Hauptmasse des ganzen Öles geht bei der Destillation zwischen 200° und 300° über. Auf alle Fälle ist das Braunkohlenkreosot als ein ausgezeichnetes Imprägnierungsmittel anzusprechen. Die Phenole sind denen des Steinkohlenteers völlig gleichwertig, in bezug auf den Siedepunkt, der um 300° herum liegt, sogar bedeutend überlegen. Zur Grubenholzimprägnierung darf Braunkohlenkreosot, wie auch anderes Teeröl, wegen seiner Feuergefährlichkeit nicht verwendet werden.

c) Kreosotnatron. Auch der unvermischt durch Behandlung des Teers mit Natronlauge erhaltenen Niederschlag dient zur Konservierung von Holz. Von Kreosotöl unterscheidet es sich im Einzelfall nur durch einen geringeren Gehalt an Wasser und einen höheren Gehalt an Natron (weil ja der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure unterblieben ist). Praktisch ist es also dem Kreosotöl gleich zu setzen und wird, da nicht so feuergefährlich, beim Braunkohlenbergbau zur Konservierung von Grubenholz seit langem mit gutem Erfolge verwendet.

Wo es sich um lange Verwendungsduauer handelt, da hat man allerdings die Beobachtung gemacht, daß die Holzfestigkeit stark verändert ist. Wahrscheinlich wirkt die freie, bzw. abgespaltene Natronlauge auf die Holzfaser. Für die meist nur zwei bis fünf Jahre benutzten Zimmerungen im Flöz hat sich dagegen das Kreosotnatron sehr gut bewährt. Die großen Unzuträglichkeiten, welche das Braunkohlenkreosot wie überhaupt jedes andere Teerprodukt im Berg-

bau für die Bergarbeiter mit sich bringt, sollen hier als auf einem gänzlich anderen Gebiet liegend nicht näher besprochen werden.

C. Holzteer.

Holzteer ist eines der am längsten bekannten Konservierungsmittel. Bei der trockenen Destillation des Holzes bildet er den etwa zwischen 300—400° übergehenden Anteil. Man unterscheidet drei Sorten. Der Nadelholzteer (Stockholmer, finnischer, russischer) ist sirupartig, braun bis ganz hellgelb und riecht eigenartig „empyreumatisch“, aber nicht unangenehm. Der Laubholzteer (meist Buchen-tee) ist fett- oder talgartig, graubraun bis dunkelbraun und von widerlich brenzlichem Geruch. Der Blasenteer wird bei der Holzessigreinigung gewonnen. Er enthält neben einem Rest Essigsäure und größerer Mengen Wasser gegen 60% Pech und wird als lästiges Nebenprodukt angesehen. Zu erwähnen ist endlich der in Rußland viel erzeugte Birkenrindenteer.

a) Nadelholztee enthält gegen 12% Phenole, geringe Mengen Naphthalin (1%), 20—30% Alkohole und Ketone der aliphatischen Reihe (Holzessig), Kohlenwasserstoffe der Anthracen-, Benzol- und anderer Reihen und end-

lich eine größere Menge ein verharzendes Pech (Kolophonium) gebender Bestandteile, zu denen Terpentinöl und Abietinsäureanhydrid gehören. Buchenholztee enthält etwa 2% Essigsäure, 1% Holzgeist, 18% Wasser, 5% leichte Öle, 10% schwere Öle und 62% weiches Pech. Der Birkenrindenteer ist dünnflüssig, blau, opalisierend, riecht ähnlich wie Steinöl. Er erhält bis zu 50% Benzol, Toluol und höhere Homologe.

Die von Reichenbach als Kreosot bezeichneten sauren Anteile sind ein Gemisch verschiedener ein- und zweiwertiger Phenole, vor allem von Guajacol und Kreosol.

Holztee ist, wenn von seinen leicht siedenden Anteilen befreit, sicher eines der besten Holzkonservierungsmittel. Seine Anwendung im Großen verbietet sich durch den im Verhältnis zu Steinkohlenteer zu hohen Preis. Guter Nadelholztee wird mit 15 M für 100 kg bezahlt. Dort jedoch, wo Holzschwelerien größeren Umfangs bestehen und wo Holz billig zu haben ist, wie in Schweden, Finnland und Rußland, hat er keine große Bedeutung.

b) Torftee. Die Zusammensetzung schwankt, je nachdem der Torf vor der Destillation trocken oder naß war. Für die Holzkonservierung hat er nur lokale

Bestandteile	Formel	Steinkohlenteer	Braunkohlenteer	Holztee	Erdöl
A. Reine Kohlenwasserstoffe.					
I. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, Methanreihe oder Paraffine.					
Methan bis	CH_4 bis	—	—	—	
Butan	C_4H_{10}	—	—	—	als Gas im rohen Öl
Pantan bis	C_6H_{12} bis	X	als Hauptanteil	X	Amerikanisches Öl
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	X		X	
höhere Glieder bis	$C_{36}H_{72}$	—		—	
II. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe (ungesättigte) C_nH_{2n}					
Butylen bis	C_4H_8 bis	X	—	—	X
Decylen	$C_{10}H_{20}$	X	X	—	X
III. Cycliche Polymethylene (Naphthene), dem Paraffin ähnlich. C_nH_{2n}.					
Pentamethylen bis	C_5H_{10} $C_{30}H_{60}$	X	X	—	Amerikanisches und Baku-Erdöl
IV. Polymethylene der Formel C_nH_{2n-2} (Naphthylene); ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe.					
bis	C_6H_{12} $C_{36}H_{68}$	—	—	—	Amerikanisches Petroleum
V. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}.					
bis	$C_{14}H_{24}$ $C_{16}H_{32}$ $C_{26}H_{48}$	—	X	—	X
VI. Kohlenwasserstoffe anderer Reihen.					
C_nH_{2n-6}	$C_{10}H_{14}$	—	—	—	X
C_nH_{2n-10}	$C_{12}H_{16}$	—	—	—	X
bis C_nH_{2n-12}	$C_{14}H_{16}$	—	—	—	X
VII. Aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzolreihe. C_nH_{2n-6}).					
Benzol C_6H_6	C_6H_6	X	X	X	X
Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$	C_7H_8	X	X	X	X
Xylol $C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	C_8H_{10}	X	X	X	X
Cumol $C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	C_9H_{12}	X	X	X	X
Cymol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	$C_{10}H_{14}$	X	—	X	X
Mesitylen $(C_3H_4)_3$	C_9H_{12}	X	—	—	X
Durol $C_6H_2(CH_3)_4$	$C_{10}H_{14}$	X	—	—	X
VIII. Aromatische Kohlenwasserstoffe der Naphthalingruppe (mit kondensierten Benzolkernen).					
Naphthalin $C_2(CH_3)_8$	$C_{10}H_8$	X	X	X	X
Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	X	X	—	X
Dimethylnaphthalin	$C_{12}H_{12}$	X	—	—	X
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	X	—	—	—
Indonaphthen (Inden)	C_9H_8	X	—	—	—
IX. Anthracengruppe.					
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	X	X	X	X
Phenathren	$C_{14}H_{10}$	X	X	X	X
Pyren	$C_{16}H_{10}$	X	X	—	X
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	X	X	X	X
Reten	$C_{18}H_{18}$	X	—	X	X
Picen	$C_{22}H_{14}$	—	X	im Nadelholztee	X

Bedeutung. Er steht dem Braunkohlenteer und dem Buchenteer nahe.

D. Petroleum.

Das Erdöl als solches ist zur Konservierung nicht zu brauchen, da die größte Menge seiner Bestandteile zu flüchtig ist. Es steht dem Braunkohlenteer sehr nahe, indem nämlich die amerikanischen Erdölsorten bis zu 50%, die russischen und rumänischen neben Naphthenen gegen 25% gesättigte Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthalten. Neben diesen sind als Bestandteile fast aller Erdöle noch zu nennen die Olefine, Naphthylene, Kohlenstoff (bis zu 10% in Gestalt von Koks), Wasser (gegen 10%), aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Cumol, Durol (bis 2%), Phenole (2%), und bis zu 25% Teer. Das rohe Erdöl ist zur Holzkonservierung unbrauchbar, da sein größter Teil schon bei sehr niedrigen Temperaturen siedet. Die höheren Fraktionen und besonders die Rückstände haben dagegen die Aufmerksamkeit besonders in solchen Gegenden, wo sie billig zu haben sind, schon seit langem auf sich gezogen. Der bei der Raffinierung verbleibende Rückstand ist ein dem Teer ähnliches Gemisch, welches je nach seiner Gewinnungsart als Masut, Zersetzungssöll, Petroleumsäuren oder Erdölteer bezeichnet wird. Die Zusammensetzung wird angegeben mit 2% Erdölsäuren, 0,5% Phenolen, geringen Mengen Pech und hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffen, also Gliedern der Paraffinreihe. Die amerikanischen Öle bzw. ihre Rückstände scheinen keine besonders guten Schutzmittel zu sein. Das würde damit übereinstimmen, daß sie oft bis zu 70% Paraffine enthalten. In den kanadischen und besonders russischen und rumänischen Erdölen überwiegen die Olefine und anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe. Phenole sind im Erdöl nur in ganz untergeordneter Menge vertreten; dagegen enthalten die Rückstände größere Mengen anderer Sauerstoffverbindungen, unter anderem die den höheren Phenolen gleichwertigen Petrol- oder Naphthensäuren. Nach den Arbeiten von Charitschkoff besitzen die reinen Masute und Zersetzungssöll keine konservierende Wirkung. In Nordamerika werden dagegen Erdölrückstände (crude oil) in großen Mengen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen verwendet.

Bestandteile	Formel	Steinkohlen-tee	Braunkohlen-tee	Holz-tee	Erdöl
--------------	--------	-----------------	-----------------	----------	-------

B. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit anderen Elementen.

X. Stickstoffhaltige, starke Basen.

Pyrrol	C ₄ H ₅ (NH)	X	X	-	-
Pyridin	C ₆ H ₅ · N	X	X	-	X
Picolin C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₃ . . .	C ₆ H ₅ N	X	X	-	-
Chinolin	C ₆ H ₅ N	X	X	-	X
Lepidin	C ₁₀ H ₉ N	X	-	-	-
Acridin	C ₁₃ H ₉ N	X	-	-	-

XI. Nitrile (Verbindungen mit der Gruppe CN).

Ketonitril	CH ₃ · CN	X	X	-	-
----------------------	----------------------	---	---	---	---

XII. Schwefelhaltige Verbindungen.

Schwefelwasserstoff . . .	H ₂ S	X	X	-	X
Thiophen	C ₄ H ₄ S	X	X	-	X
Thiotolen	C ₄ H ₅ S(CH ₃)	X	X	-	X
Thioxen	C ₄ H ₅ S(OH ₂) ₂	X	X	-	X

C. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff.

XIII. Gesättigte, einwertige Alkohole der aliphatischen (Olefin)-Reihe.

Methylalkohol	CH ₃ · OH	-	-	X	-
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ · OH	-	-	X	-
Amylalkohol	C ₅ H ₁₁ · OH	-	-	X	-

XIV. Ungesättigte einwertige Alkohole.

Allylalkohol	CH ₂ · CH ₂ OH · CH	-	-	X	-
------------------------	---	---	---	---	---

XV. Einwertige Phenole.

Phenol (Carbonsäure) . . .	C ₆ H ₅ · OH	X	X	X	X
Kresol	C ₆ H ₄ · (CH ₃)OH	X	X	X	-
Xylenol	C ₆ H ₃ · (CH ₃) ₂ OH	X	X	X	-
Phlorol	C ₆ H ₁₀ · O	-	-	X	-

Bestandteile	Formel	Steinkohlen-tee	Braunkohlen-tee	Holz-tee	Erdöl
--------------	--------	-----------------	-----------------	----------	-------

XVI. Zweiwertige Phenole.

Brenzcatechin	C ₆ H ₄ (OH) ₂	X	X	X	-
Guajacol	C ₆ H ₄ (OH)O · CH ₃	-	X	X	-
Äthylguajacol	C ₆ H ₃ O ₂	-	-	X	-
Propylguajacol	C ₆ H ₃ O ₂	-	-	X	-
Kreosol	C ₆ H ₄ · (CH ₃)OH · OH	-	X	X	-

XVII. Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe.

Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	-	-	X	X
Formaldehyd	CH ₂ O	-	-	X	-
Aceton	C ₃ H ₆ O	-	-	X	-
Methyläthylketon	C ₄ H ₈ O	-	-	X	-

Die folgenden Säureverbindungen in sehr geringen Mengen.

Furfurol	C ₅ H ₄ O ₂	-	-	X	-
Cyclopentanon	C ₅ H ₈ O	-	-	X	-
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	-	-	X	-
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	-	-	X	-
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	X	-
Valeriansäure	C ₄ H ₁₀ O ₂	-	-	X	-
Crotonsäure	C ₄ H ₆ O ₂	-	-	X	-
Cumaron	C ₈ H ₆ O	X	-	-	-

Proc. = Proceedings of the american wood-Preserving-Association.

Abderhalden: Biochemisches Handlexikon (1911).

Alleman: Quantity and Character of Creosote in well-preserved Timbers (Circ. 98. Forest service 1907).

Allerton: Creosote and Creosoting Oils (Proc. 1912).

Angier: Tests on Evaporation (Proc. New York Railroad Club 18./2. 1910).

Bateman: Quality and Quantity of Creosote found in two treated piles after long service. 1912. (Circ. 199. Forestservice.)

Boulton: The antiseptic treatment of timber. 1884 (neu verlegt 1909).

Charitschkoff: Über die desinfizierenden Eigenschaften der Petroleumprodukte und deren Anwendung zum Imprägnieren des Holzes (Angew. Chem. 1./8. 1899).

Cherrington: Asphaltic Oils as applied to the preservation of Railroad-Ties. (Proc. 1911.)

Church: Creosote Oil-Specifications and Methods of Analysis (Proc. 1912).

Coisne: Experiments avec huiles créosotés (Annales des travaux publics de Belgique Band 22, 24 und 30. 1860—1868).

Dean and Bateman: Forest service Circular 80. U. S. A. Dep. of Agriculture.

Engler und Höfer: Das Erdöl. 1912.

Fredendoll: Evaporation of Creosote and Crude Oils (Proc. 1912).

De Gemini: Travail sur la conservation des bois. (Paulet, S. 263) 1848.

Graebe: Zur Kreosotbestimmung in Braunkohlenteerprodukten. (Braunkohle, 23./7. 1908.)

Heidenstam och Friedemann: Impregnerings försök med Svensk Ugnsjärja och Tjäröljor. (Stockholm 1909.)

Henley: Recent tests of creosoted Woodpools (II. int. Telegrafen-Ingenieurkonferenz zu Paris 1910).

Klai: Technologie der Holzverkohlung. 1910.

Koch: Über Desinfektion. (Mitteilungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes Berlin 1881.)

Letheby: Crude Creosote and Carbolic acid (II. Gas-Lighting 9./7. 1867).

Lunge: Handbuch der Teerdestillation.

Malenkovic: Die Holzkonservierung im Hochbau (Wien 1907).

Matthaei: Die Schwellentränkungsanstalt Zernsdorf (Glaser's Annalen 1912. 1./7. 1912).

Muspratt: Handbuch der technischen Chemie (1905).

H. M. Newton: Notes on Creosote Analysis (Proc. 1910).

Novotny: Zur Wirksamkeit des Kreosotes in imprägnierten Hölzern. (Österr. Chem.-Ztg. 1913, Nr. 7).

Oliver Roman, Eisenbahningenieur. Mitteilungen über Teerölprägnierung. (1909. Madrid.)

Perry: Tardestillation in the United States. (8. Int. Congress of Applied Chemistry, 1912.)

Petritsch: Neuere Bestrebungen auf dem Gebiete der Holzkonservierung. (Zentralblatt f. d. ges. Forstwesen. 1912. Nr. 7.)

Petritsch: Die Verfahren zur Kreosotierung hölzerner Leitungsmaste. (Z. f. Post u. Telegraphie. 20./5. 1909.)

- Rottier: Composition et emploi des huiles lourdes et goudron. (Bll. Acad. roy. Belgique. 2. Serie. Bd. XV. 1868.)
 Sage: The Testing of Creosote. (Bll. of the Society of Chemical Industry. 31./5. 1911.)
 Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle.
 Scheithauer: Die Schwelteere. 1911.
 v. Schrenck: The decay of timber. (Washington 1912, U. S. Dep. Agr. Bll. 14.)
 v. Schrenck, Fulks and Kammerer: Tests of Creosoted Timber. (Proc., A. R. E. and Maintenance of Way Association, Band 9, Bll. 72 im Jahre 1906.)
 H. v. Schrenck: Creosote Specifications and Analysis. (Proc. 1912.)
 Seidenschnur: Zur Frage der Holzkonservierung. (Chem.-Ztg. 1909, 701.)
 Shiple: Notes on Analysis and testing of Coal Tar Creosote. (Proceedings of the 9th annual Meeting of the American Wood-preserving Association.)
 Sterling: The Production and supply of Coal Tar Creosote. (Proceedings of the 9th annual Meeting of the American Wood-preserving Association.)
 Teesdale: Vatilization of various fractions of creosote after their injection into wood. (U. S. Dep. Agric. Circ. 188 [1911].)
 Thenius: Über die Erzeugung und Verwertung verschiedener Holzteere. (Koller, Neueste Erfindungen 1885.)
 Dr. Mymott Tidy: Report on the description of Creosote best suited for Creosoting timber (1883).
 H. F. Weis: A Comparison of Zincchloride with Coal tar Creosote for preserving crossties, (Proceedings 1913.)
 H. F. Weis: Tests to determine the commercial Value of woodpreservatives. (8. Congress. Applied Chemistry S. 279), 1911.
 Weis: Diskussion über Freudenholts Vortrag. (Proc. 1912.)
 Greville Williams: The Past, Present and Future of Coal tar. (1880.)
 G. Williams: On the antiseptic alkaloids combined in Creosote Oils. (Bll. of Gaslighting, 5./6. 1883.)

Das Verhalten von Ultramarin in Zementwaren.

Von K. HAERTING, Markranstädt.

(Eingeg. 17.10. 1918.)

Zum Blaufärben von Zementwaren, wie Platten, wird allgemein Ultramarin mit gutem Erfolg verwendet, ist doch gerade dies wohl die einzige Zementfarbe, die die Festigkeit des Zementes nur günstig beeinflußt. Wenn auch der Preis etwas hoch ist, so wird doch der Zementwarenfabrikant durch die hohe Mischkraft und den Farbtön befriedigt, vorausgesetzt, daß dieser nicht durch lästigen Ausschlag beeinträchtigt wird. Und gerade dieser Ausschlag tritt bei Ultramarinen besonders leicht auf. Ja, die Erfahrung hat gelehrt, daß selbst die besten und teuersten Marken des In- und Auslandes oft sehr zu Ausschlag, Flecken, ja sogar zu Treibrissen und Loslösen vom Hinterfüllungsmörtel neigen, obwohl durch Analysen nichts Nachteiliges festzustellen war. Das eine hat sich allerdings stets erwiesen, daß ein größerer Kiesel säuregehalt auf besseres Verhalten schließen ließ.

Wenig bekannt dürfte es wohl sein, daß Ultramarin sich im Laufe von Jahren mit Zement derart umsetzt, daß es völlig farblos wird. Allerdings ist dies nur im Innern der Farbzementschicht der Fall, während die Außenhaut scheinbar völlig unverändert ist.

In den Tropen scheint diese Entfärbung schneller vor sich zu gehen, wenigstens wurde diese unangenehme Eigenschaft erst auf Reklamationen aus Tropengegenden auch bei uns bestätigt, wenn auch nur bei etwas älteren Produkten. An einem ca. 6 Jahre alten Stapel mit Ultramarin gefärbter Profilsteine wurde ein schimmelähnlicher Krystallbelag beobachtet, der nach ergiebigem Regen verschwand, um bald wieder zu erscheinen. Bei Untersuchung der vorsichtig abgekratzten Krystallnadelchen stellten sie sich als fast reines Natriumsulfat heraus. Die Steine sahen völlig unversehrt aus, doch war die Farbhaut nur ungefähr 0,2 mm stark, während das Übrige der ca. 2,5 cm starken Farbmörtelschicht völlig entfärbt war.

Mit Ultramaringrün gefärbte Steine verhielten sich ebenso. Es drängt sich daher der Gedanke auf, daß durch den Sauerstoff der Luft vielleicht in Verbindung mit der Lichtwirkung das Ultramarin nur an der Oberfläche erhalten wird, während im Innern des Zementmörtels Sauerstoff den Schwefel des Ultramarins zu oxydieren vermag und in Form von Sulfaten als Ausschlag auf der Oberfläche erscheinen läßt. Die beobachtete Entrostung des Eisens in armiertem Beton zeigt ja auch schon eine ganz ähnliche merkwürdige Sauerstoffeinwirkung und -wanderung im Beton.

Ein Versuch, durch Mischen von Ultramarinblau mit Gelb ein Zementgrün zu erhalten, hat insofern einen Mißerfolg gezeigt, als in einigen Hausfluren merkwürdigweise an den viel begangenen Stellen, die zeitweise von direkten Sonnenstrahlen getroffen werden, das Grün zum Teil einem schmutzigen Gelb gewichen ist, obwohl sich keine direkte Abnutzung mit bloßem Auge bemerkbar läßt. An den im Schatten liegenden Platten ist eigentümlicherweise trotz reichlicher Inanspruchnahme nichts zu bemerken von Veränderung, nur an den abgenutzten und etwas ausgebrochenen Stellen tritt das Gelb zutage.

Diese Beobachtungen geben entschieden sehr zu denken. Vielleicht dienen diese Zeilen zur Anregung sowohl für die Vervollkommenung des Ultramarins als auch ganz besonders als Beitrag zu ev. Klärung seiner Konstitution. Die Annahme, daß der Schwefel nicht chemisch gebunden sei, sondern in kolloider Verteilung oder Lösung die Farbe verursache, scheint in der leichten Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff beinahe eine Bestätigung zu finden.

[A. 228.]

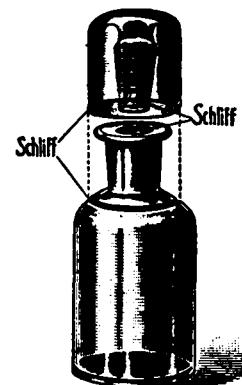
Reagenzienflaschen für chemische und pharmazeutische Zwecke mit aus einem Stück bestehenden staubsicheren Doppelverschluß nach Reuter.

D. R. G. M.

(Eingeg. 21.11. 1918.)

Unter diesem Titel wird eine Flasche in den Handel gebracht, die für analytische Zwecke sehr willkommen sein wird.

Die bisher üblichen Standflaschen, ob mit Griff oder Deckelstopfen, hatten den Nachteil, daß stets mehr oder



weniger Staubteilchen usw. den Ausgußrand verunreinigten, es bestand somit immer die Gefahr, unreine Reagenzien in Gebrauch zu haben. Diesem Übelstande soll die neue Flasche abhelfen. Stöpsel und Kappe bestehen aus einem Stück. Der Stöpsel ist in den Flachenhals eingeschliffen, der untere Rand der Kappe ruht in einem Rinnenschliff und dichtet nach außen ab. Es ist somit ein Verschluß geschaffen, der den höchsten Anforderungen und mannigfaltigsten Zwecken entspricht. Das lästige Festsitzen der Stöpsel im Flaschenhalse ist ausgeschlossen. Die Flaschen sind sehr handlich und sehr leicht zu öffnen.

Den Vertrieb dieser Flaschen, die in allen Größen geliefert werden, hat die Firma Fr. Hugershoff in Leipzig in die Hand genommen.

[A. 248.]