

# Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 437—444

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

22. August 1923, Nr. 60

## Betrifft: Mitgliedsbeitrag für August.

Unter Hinweis auf die Beschlüsse des Vorstandsrats (vgl. S. 444) wird hiermit bekanntgemacht, daß auf Grund des am 30. 7. festgestellten Lebenshaltungsindex von rund 70000

### der Beitrag für August M 90000

beträgt für diejenigen Mitglieder, die neben der Vereinszeitschrift auch die „Chemische Industrie“ beziehen, und

### M 70000

für diejenigen, die seit 1. August oder früher auf Lieferung der „Chemischen Industrie“ verzichtet haben. Für etwaige weitere Abbestellungen auf die „Chemische Industrie“ gilt vierwöchige Kündigung vor Vierteljahrsschluß.

Für studentische Einzelmitglieder ermäßigt sich der Beitrag auf M 70000 bzw. 55000.

Wir bitten, die genannten Beträge umgehend, spätestens aber bis 1. September auf unser Konto 12650 beim Postscheckamt Leipzig (**Zahlkarte anbei!**) oder auf unser Konto bei der Dresdner Bank in Leipzig einzusenden. Nach diesem Zeitpunkt erhöht sich die Beitragszahlung genauso dem inzwischen erheblich gestiegenen Reichsteuerungsindex auf mehr als das Doppelte. Der dann fällige Beitrag wird jeweils unter den Vereinsmitteilungen bekanntgemacht.

Rückständige Beiträge aus der Zeit von Januar bis Juli d. J. werden bis 1. September in Höhe von M 50000 für jeden rückständigen Monat entgegengenommen. Später

erhöht sich dieser Betrag auf die volle Höhe des am Zahlungstage geltenden Monatsbeitrages. Gleichzeitig sind die Sonderbeiträge in Höhe von 10% des Hauptvereins für folgende Abteilungen des Vereins einzusenden:

Bezirksverein Bremen, Niederrheinischer Bezirksverein, Bezirksverein Württemberg mit je

### M 7000

Bezirksverein Frankfurt (nur 5%) mit

### M 3500

Am 15. September etwa noch vorhandene Rückstände werden durch Nachnahme erhoben, wobei in üblicher Weise außer den Nachnahmegebühren 10% des zur Erhebung gelangenden Betrages zur Deckung der dabei entstehenden Unkosten aufgeschlagen werden.

Die genannten Beiträge von M 90000 oder M 70000 gelten für Mitglieder in Deutschland, ferner für deutschsprachige Mitglieder in Elsaß-Lothringen, Polnisch-Oberschlesien und Posen.

Andere Mitglieder im Auslande, soweit sie bisher ihre Beiträge in deutscher Währung entrichtet haben, zahlen den Beitrag mit 200% Aufschlag, mithin für August M 270000 bei Bezug beider Zeitschriften.

Diesem Betrag ist der jetzige durchschnittliche Marktkurs zugrunde gelegt (1 Dollar = 2,5 Millionen Mark). Er erhöht sich bei weiterer Verschlechterung der deutschen Währung entsprechend dem Dollarstande des Zahlungstages.

Im Auftrage des Schatzmeisters:  
Die Geschäftsführung des Vereins Deutscher Chemiker e. V.  
Dr. Scharf.

Leipzig, den 18. 8. 1923.

## Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Braunkohlenteeres.

Von J. K. PFAFF und A. KREUTZER.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der A. Riebeckschen Montanwerke, Aktiengesellschaft.  
(Eingeg. 19./6. 1923.)

Die chemische Zerlegung des Braunkohlenteers ist bisher im wesentlichen unter dem Gesichtspunkte begonnen worden, daß der Braunkohlenteer ähnlich dem Erdöl ein Gemisch verschiedenartigster Kohlenwasserstoffe darstelle. Die zum Teil unangenehmen Eigenschaften des Teeres wurden im allgemeinen dem stark ungesättigten Charakter der Kohlenwasserstoffe zugeschrieben. Gegenüber dieser Ansicht sind wir der Meinung, daß Braunkohlenteer einen Teil der Eigenschaften, die seinen Wert gegenüber reinen Erdölkohlenwasserstoffen herabsetzen, weniger den labilen Kohlenwasserstoffen, sondern anderen im Teer enthaltenen Verbindungen, namentlich schwefelhaltigen und sauerstoffhaltigen Substanzen verdankt. Das Studium solcher Beimengungen, die, aus dem Schwefelgehalt oder Sauerstoffgehalt der Braunkohlenteere zu schließen, in ihrer Menge recht bedeutend sein können — einzelne Fraktionen des von Basen und Phenolen befreiten Neutralöls können bis 35% schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten — ist in doppelter Hinsicht von Bedeutung. Einmal bieten sie zufolge ihrer erhöhten Reaktionsfähigkeit die Möglichkeit zu chemisch-synthetischen Reaktionen, andererseits bedeutet ihre Entfernung eine Reinigung und damit Veredlung der Neutralöle, die dann reinen Erdölkohlenwasserstoffen bedeutend ähnlicher werden dürften.

In folgenden kurzen Notizen bringen wir einige Angaben über die chemische Natur einzelner schwefel- und sauerstoffhaltiger Körper der Braunkohlenteer-Neutralöle.

Angew. Chemie 1923. Nr. 60.

### 1. Nachweis von Thiophenhomologen.

Als Ausgangsmaterial diente ein leichtes, aus Schwelteer gewonnenes Braunkohlenbenzin mit den Siedegrenzen 60—100°, spez. Gew. bei 20° 0,800.

Eine sorgfältige Fraktionierung auf einer Versuchskolonne ergab für die einzelnen Fraktionen folgende spezifischen Gewichte:

Fraktion	Spez. Gewicht bei 20°
62,0—80,0°	0,768
80,0—90,0°	0,785 Benzolfraktion
90,0—100,0°	0,773
100,0—105,0°	0,795
105,0—109,0°	0,815
109,0—112,0°	0,830
112,0—112,5°	0,834 Toluolfraktion
112,5—115,0°	0,829
115,0—116,0°	0,815
116,0—122,5°	0,787
122,5—126,5°	0,773
126,5—131,0°	0,780
131,0—135,0°	0,807
135,0—137,0°	0,826
137,0—138,0°	0,836 Xylofraktion
138,0—141,0°	0,836
141,0—144,0°	0,824
144,0—148,0°	0,747

Man erkennt deutlich, wie in den „aromatischen Fraktionen“ das spezifische Gewicht erheblich ansteigt. Benzol, Toluol und m-Xylo (gemeinsam mit Dr. Hellthaler) konnten wir als Dinitro- oder Tri-

nitro-Verbindungen erneut nachweisen und damit die Ergebnisse von Heusler<sup>1)</sup>, Rosenthal<sup>2)</sup>, Oehler<sup>3)</sup> bestätigen.

Gleichzeitig mit dem Ansteigen des spezifischen Gewichtes in den aromatischen Fraktionen steigt auch deren Schwefelgehalt. Durch weiteres Einengen der Toluolfraktion auf die Siedegrenzen 111,5–112,5 und ein spezifisches Gewicht von 0,838 stieg der Schwefelgehalt der Fraktion auf 4,4%. Die bereits von Heusler I. c. ausgesprochene Vermutung, daß Braunkohlenteer Thiophen oder seine Homologen enthielt, bekommt durch diese Beobachtung eine neue Stütze. Der chemisch eindeutige Nachweis von Thiophen oder seinen Homologen bietet beim Braunkohlenteer erhebliche Schwierigkeiten. Die charakteristischen Farbreaktionen mit Isatin oder Phenanthren-Chinon und Schwefelsäure werden durch die beim Zusammentreffen der Braunkohlenteeröle mit Schwefelsäure entstehenden tiefbraunen Säureharze verdeckt. Neuerdings hat Ruhemann<sup>4)</sup> die Anwesenheit von Thiomologen bestritten, da ihm ihre Abscheidung in Form von Quecksilbersalzen nicht gelang. Demgegenüber ist zu beachten, daß nach den Untersuchungen von Steinkopf<sup>5)</sup> die höheren Homologen des Thiophens durchaus nicht so leicht mit Quecksilbersalzen reagieren, wie Ruhemann anscheinend annimmt. Das von Ruhemann untersuchte Teeröl siedete im Vakuum von 12 mm über 85°, so daß es lediglich höhere Thiophenhomologen enthalten haben kann, deren Verhalten gegenüber Quecksilbersalzen noch wenig geklärt ist.

Steinkopf<sup>6)</sup> hat nachgewiesen, daß sich Thiophen und seine nächsten Homologen mit Säurechloriden unter der kondensierenden Wirkung von Phosphorpanoxyd zu Ketonen kondensieren, während aromatische Kohlenwasserstoffe zur gleichen Reaktion stärker wirkender Kondensationsmittel wie Aluminiumchlorid bedürfen.

Wir erwärmen 300 g der eingegangenen Toluolfraktion mit 30 g Acetylchlorid und 1 g Phosphorpanoxyd 10 Stunden auf dem Wasserbad, gossen von den gebildeten harzigen Nebenprodukten ab und destillierten das unangegriffene Öl aus dem Ölbad bis 150° ab. Es hinterblieben etwa 20 g dunkles Öl, das bei weiterer Destillation neben einem geringen Vorlauf in den Hauptsache zwischen 220 und 235° überdestillierte. Das Destillat enthielt noch Salzsäure und geringe Mengen chlorhaltiger Nebenprodukte, weshalb wir es mit 2 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Alkohol längere Zeit kochten. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhielten wir ein dunkles Öl, das nunmehr ohne Zersetzung zu etwa 75% zwischen 224 und 227° als gelb gefärbtes Öl überdestillierte. Es stellt das gesuchte  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Aceto-Thienon  $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  dar. Das Keton ist noch nicht ganz rein, so daß wir es nicht zur Kristallisation bringen konnten (Schmelzpunkt des reinen Ketons 25°). Durch Kondensation mit Phenylhydrazin und Kristallisation aus Alkohol gewannen wir das scharf bei 127° schmelzende Phenylhydrazone<sup>7)</sup>, sowie mit Hydroxylamin das aus Ligroin kristallisierende, bei 125° schmelzende Oxim<sup>8)</sup>. Das Phenylhydrazone gibt mit Isatin und Schwefelsäure sehr deutlich die Indopheninreaktion. Die Schwefelbestimmung des Phenylhydrazons ergab für  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Aceto-Thienon stimmende Werte.

1.	0,1618 g Substanz ergaben 0,1634 g $\text{BaSO}_4$
2.	0,1010 g " 0,1056 g "
ber. für $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} = 13,9\%$	
gef. 1. 13,9% 2. 14,8%	

Durch diese Ergebnisse ist der Nachweis für das Vorliegen von Thiophenhomologen zweifelsfrei erbracht.

Das zurückgewonnene, unangegriffene Öl enthielt noch 3% Schwefel. Mithin waren 1,4% Schwefel durch die Kondensation entfernt worden, entsprechend 3,1 g Thiotolen in 100 g Ausgangsmaterial. Das entspricht einer theoretischen Ausbeute an  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Aceto-Thienon von 14 g aus 300 g Ausgangsmaterial, gegenüber rund 15 g isolierten, nicht ganz reinen Ketons. Bei der Empfindlichkeit des Braunkohlenteeres gegen saure Reagenzien, wie sie das verwandte Acetylchlorid und Phosphorpanoxyd darstellen, glauben wir nicht, daß eine restlose Kondensation des vorhandenen Thiotolens zu dem Keton erfolgt ist. Wir schätzen daher den Thiotolengehalt unserer Toluolfraktion auf mindestens 3%. Da der Gesamtgehalt an Schwefelkörpern rund 12% betragen dürfte, bestehen diese zu mindestens 25% aus dem isolierten Thiotolen. Der Nachweis von Thiophenhomologen erklärt zwangsläufig die großen Schwierigkeiten, die sich einer Entfernung des Schwefels aus Braunkohlenteerölen entgegenstellen.

<sup>1)</sup> B. 25, 1672 [1892].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 108.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 56.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1923, 153.

<sup>5)</sup> Annalen 424, 231. [1920].

<sup>6)</sup> Annalen 424, 1 [1920].

<sup>7)</sup> V. Meyer, Die Thiophengruppe 1888, S. 157.

<sup>8)</sup> V. Meyer, Die Thiophengruppe 1888, S. 158.

## 2. Nähere Untersuchung der in Braunkohlenteerölen enthaltenen Ketone.

Heusler<sup>9)</sup> schließt aus dem Verhalten der Braunkohlenteeröle gegen mäßig konzentrierte Schwefelsäure auf Anwesenheit von Homologen des Acetons, die sich in einer solchen Säure lösen und beim Verdünnen wieder abscheiden. Nähere Angaben über die Natur und Menge dieser Ketone werden nicht gegeben. Neuerdings bestimmen Marcusson und Picard<sup>10)</sup> die Acetylzahl von Braunkohlenteerölen, reduzieren die Öle mit Natriumamalgam und bestimmen erneut die Acetylzahl. Die Differenz der beiden Acetylzahlen gibt ein Bild über die Menge der durch Reduktion der Ketone gebildeten Oxygruppen. Wir bedienen uns demgegenüber zur Isolierung und näheren Untersuchung der Ketone der von Weißgerber<sup>11)</sup> bei der Untersuchung von Steinkohlenurteer verwandten Methode, erwärmen die Öle mit Phenylhydrazin, destillieren das unangegriffene Öl im Vakuum ab und zersetzen die rückständigen Phenylhydrazone mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampf, wobei die Ketone mit dem Wasserdampf übergehen. Wir untersuchten so drei Fraktionen aus Braunkohlenbenzin mit den Siedepunkten 140–160°, 160–180° und 180–200°. Die gewonnenen Ketone zeigen die gleichen Eigenschaften, wie sie Weißgerber für seine aus Steinkohlenurteer isolierten Körper angibt. Die Öle sieden in den gleichen Grenzen wie das Ausgangsmaterial, aus dem sie stammen, riechen fruchtartig und sind schwach gelb gefärbt. Eine nähere Untersuchung zwecks Isolierung einzelner chemischer Individuen dürfte bei der großen Anzahl möglicher Homologen sehr schwierig sein und überschreitet den Zweck unserer Untersuchungen. Wir beschränkten uns auf eine orientierende Verbrennungsanalyse und Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktsdepression in Benzol.

C	H	Molekulargewicht
Ketone aus Fraktion 140–160°	79,6%	127
" 160–180°	79,0%	131
" 180–200°	77,4%	135

Der hohe Wasserstoffgehalt deutet auf Ketone mit aliphatischer Struktur

Wesentlich wichtiger wie die chemische Identifizierung einzelner Ketonkörper erschien uns die Frage nach den Mengenverhältnissen, in denen die Braunkohlenteöle Ketone enthalten. Die erwähnte Methode von Marcusson erschien uns hierfür nicht als eine sichere Grundlage, da die bei der Reduktion entstehenden sekundären Alkohole unter Umständen nur schwer acetylierbar sein dürften.

Wir bedienten uns daher des Carbylnachweises von Strache<sup>12)</sup>, modifiziert nach Kaufler-Smith<sup>13)</sup>.

Die Methode beruht auf der Bildung von Phenylhydrazenen und der Bestimmung des Überschusses der Hydrazinbase durch deren Oxydation mit siedender Fehlingscher Lösung, die allen Stickstoff auch aus etwa gebildeten Hydraziden freinacht, das entstandene Hydrazone aber nicht angreift. Die Methode konnte jedoch nicht in ihrer ursprünglichen Form verwandt werden, da wir es mit Lösungen von Ketonen in einem großen Überschuß von Öl zu tun hatten. Wir arbeiteten daher auf folgende Weise:

Als Apparatur diente die von Kaufler-Smith beschriebene ohne Abänderung.

Je 0,2–0,4 g freies Phenylhydrazin wurde 1. in 4–8 g des zu untersuchenden Öles und 2. als Blindprobe in reinem Xylool gelöst. Beide Lösungen wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wir saugten dann zur Bestimmung die Lösungen durch den Tropftrichter in die Apparatur und spülten diesen mit reinem Xylool nach. Während demnach die Originalmethode als Lösungsmittel Wasser oder verdünnten Alkohol, sowie die Hydrazinbase in Gestalt ihres salzauren Salzes verwendet, arbeiteten wir mit freiem Hydrazin und reinen Öllösungen.

Zur Berechnung der aus dem entstandenen freien Stickstoff gewonnenen Werte für das zur Hydrazonbildung verbrauchte Phenylhydrazin mußten wir, um Rückschlüsse auf den Ketongehalt der Öle zu gewinnen, noch das mittlere Molekulargewicht der untersuchten Öle, d. h. auch das mittlere Molekulargewicht der in ihnen enthaltenen Ketone ermitteln. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte durch Schmelzpunktsdepression in Benzol. Wir überzeugten uns durch Zerlegung eines Öles in einzelne Fraktionen nach dem Siedepunkt, Molekulargewichtsbestimmung der einzelnen Fraktionen und Molekulargewichtsbestimmung des gesamten Öles, daß man bei der unmittelbaren Bestimmung des Öles tatsächlich das mittlere Molekulargewicht erhält.

<sup>9)</sup> B. 28, 493 [1895].

<sup>10)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1921, 203.

<sup>11)</sup> Brennstoffchemie 1923, 51.

<sup>12)</sup> M. 12, 524 [1891].

<sup>13)</sup> Chem. News 93, 83 [1906].

Als Ergebnis unserer Untersuchung erhielten wir:

1. Braunkohlenleichtöl, spez. Gew. bei 20°C = 0,826, mittl. Molekulargewicht 132, Siedepunkt 100–220° 2,2% Ketone;
2. Braunkohrentreiböl, spez. Gew. bei 20°C = 0,892, mittl. Molekulargewicht 188, Siedepunkt 180–320° 3,3% Ketone.
3. Dunkles Paraffinöl, spez. Gew. bei 20°C = 0,916, mittl. Molekulargewicht 235, Siedepunkt 240 – gegen 400° 4,5% Ketone.

#### Versuchsdaten.

(Stickstoff reduziert auf 0° 760 mm Druck)

1. Braunk.-Leichtöl, spez. Gew. = 0,826 (Carbonylbestimmung)

Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylool 21,5 ccm N<sub>2</sub>  
Probe: 0,405 g " 8,0056 g Öl 13,6 " N<sub>2</sub>

#### Mol.-Gewichtsbestimmung:

I. 0,1968 g Öl in 24,05 g Benzol	$\text{J} = 0,310^\circ$	Mol.-Gewicht 134,6
II. 0,2370 g " 24,05 g "	$\text{J} = 0,387^\circ$	" 129,9
III. 0,2861 g " 24,05 g "	$\text{J} = 0,460^\circ$	" 131,89

Mittel 132,1

Ketongehalt 2,2%

2. Braunk.-Treiböl, spez. Gew. = 0,892 (Carbonylbestimmung)

Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylool 21,5 ccm N<sub>2</sub>  
Probe: 0,3134 g " 6,0750 g Öl 10,0 " N<sub>2</sub>

#### Mol.-Gewichtsbestimmung:

I. 0,1408 g Öl in 20,638 g Benzol	$\text{J} = 0,186^\circ$	Mol.-Gewicht 187,1
II. 0,1787 g " 20,638 g "	$\text{J} = 0,232^\circ$	" 189,5

Mittel 188,3

Ketongehalt 3,3%

3. Dunkles Paraffinöl, spez. Gew. = 0,916 (Carbonylbestimmung)

Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylool 21,5 ccm N<sub>2</sub>  
Probe: 0,3060 g " 6,0604 g Öl 6,8 " N<sub>2</sub>

#### Mol.-Gewichtsbestimmung:

I. 0,1405 g Öl in 20,606 g Benzol	$\text{J} = 0,147^\circ$	Mol.-Gewicht 236,6
II. 0,1639 g " 20,606 g "	$\text{J} = 0,173^\circ$	" 234,6

Mittel 235,6

Ketongehalt 4,5%

#### Zusammenfassung:

1. In einer Braunkohlenteerfraktion, Siedegrenzen 111,5–112,5° wurde  $\alpha$ -Thiotolen nachgewiesen und als  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Acetothionen identifiziert.

2. Es wird eine Methode angegeben zur quantitativen Bestimmung des Ketongehaltes von Braunkohlenteerölen. Die Ketone wurden in annähernd reiner Form abgeschieden und oberflächlich auf ihre Zusammensetzung untersucht. [A. 147.]

## Über praktische Erfahrungen bei der Holzkonservierung mit Fluoriden.

Von Ing. ROBERT NOWOTNY, Wien.

(Eingeg. 2.5. 1923.)

Die günstigen Erfahrungen, die schon um die Wende dieses Jahrhunderts von der ehemaligen österreichischen Militärverwaltung mit der Holzkonservierung durch Fluoride bei Hochbauten gemacht wurden, waren der Anlaß, daß sich auch die österreichische Telegraphenverwaltung eingehend mit der Frage der Verwendung von Fluoriden zur Haltbarmachung von Telegraphen- und Telephonmasten beschäftigte. Eine größere Zahl von Holzstangen wurde nach verschiedenen Verfahren mit Natrium- und Zinkfluorid imprägniert und nach dem Einbau in die Strecken beobachtet. Ich habe im Laufe der Jahre über die hiermit gemachten Erfahrungen in dieser Zeitschrift und an andern Orten mehrmals berichtet<sup>1)</sup>.

Der größte Teil dieses Versuchsmaterials wurde in Nieder- und Oberösterreich eingebaut; diese Strecken sind fortlaufend beobachtet worden, so daß statistische Aufzeichnungen über die Haltbarkeit der Stangen bis in die letzten Jahre zur Verfügung stehen. Bei den mit Zinkfluorid zubereiteten Stangen (14500 Stück) umfassen die Beobachtungen bis jetzt einen Zeitraum von 12 Jahren, bei den mit Natriumfluorid konservierten (13134 Stück) von 10 Jahren.

Anschließend an die früheren Mitteilungen mag es Interesse bieten, eine kurze Zusammenfassung der bisher erzielten Endergebnisse zu bringen. Wichtig sind namentlich die mit Natriumfluorid

<sup>1)</sup> „Erfahrungen aus der Praxis der Holzimprägnierung mit Fluoriden“, Ztschr. f. angew. Chemie 1913, S. 694. Ferner Österr. Chemikerzeitung 1908, S. 164; 1910, S. 81; 1912, S. 100; 1917, S. 173; 1920, S. 136. Dann Chemikerzg. Coethen 1911, S. 546; 1918, Nr. 92/93. Telegraphen- u. Fernsprechtechnik 1914, S. 265.

erhaltenen Resultate. Wenn es bisher in Europa auch zu keiner allgemeineren Verwendung dieses Mittels ohne andere Zusätze gekommen ist, so sind die Daten über seine Wirkung doch sehr wichtig, weil es heute einen Hauptbestandteil der meisten neueren Imprägniermittel bildet und man sich namentlich in Amerika mit der Frage der Holzimprägnierung mit Fluornatrium sehr eingehend beschäftigt.

Das in Österreich mit den beiden obengenannten Holzkonservierungsmitteln behandelte Holzmaterial ist nicht einheitlich, da es sich auf verschiedenartige Versuche bezieht, bei denen Zinkfluorid in verschiedener Form und beide Mittel nach mehreren Verfahren angewendet wurden. Es kann sich daher hier nur um Durchschnittserfahrungen handeln, die aber immerhin einen recht wertvollen Einblick in die antiseptische Wirkung dieser Stoffe geben.

Das Zinkfluorid wurde bei einem Teile der Holzstangen in wässriger Lösung zur Tränkung im Trog verwendet; die Tränklösigkeit zeigte 5 und 5,5° Bé., mittlere Aufnahme (als ZnF<sub>2</sub> · 2HF gerechnet) 1–3,6 kg festes Salz für 1 m<sup>3</sup> Holz, und zwar bei Fichte im Mittel 1 kg, bei Kiefer 2,8 kg. Ein anderer Teil des Materials wurde nach dem Verfahren Boucheries mit Zinkfluoridlösung von 3° Bé. zubereitet, mittlere Aufnahme 8 kg/m<sup>3</sup>. Der Rest wurde nach Boucherie mittels des Verfahrens von Malenković mit einem Gemisch von Fluornatrium und Zinkchlorid behandelt, daß die Bildung von Zinkfluorid im Holze bezwecke, Aufnahme von Zinkfluorid 6 kg/m<sup>3</sup>. Als Hauptmittel der Aufnahmen an Imprägniermittel im gesamten Beobachtungsmaterial kann man rund 6 kg/m<sup>3</sup> annehmen.

Der Gesamtabfall durch Fäulnis betrug 5 Jahre nach dem Einbau 5,9%, nach 12 Jahren 24,2%. Bekanntlich sind etwa 50% des ursprünglich eingebauten Materials abgefallen, wenn die mittlere Lebensdauer erreicht ist: hier müssen also noch einige Jahre vergehen, bevor das der Fall sein wird. Man kann eine annähernde Schätzung derselben vornehmen, wenn man das von Bas. Malenković angegebene Verfahren zur Vorausbestimmung der Lebensdauer aus vorhandenen Abfallsdaten benutzt<sup>2)</sup>. Ich habe aus den Abfallwerten die Gesamtabfalllinie nach Ausgleich der Daten (über 5) konstruiert und finde als Mittelwert mehrerer Berechnungen für die vermutliche Lebensdauer der mit Zinkfluoriden imprägnierten Stangen 20,2 Jahre. Selbst wenn sich diese Schätzung durch die weiteren praktischen Erfahrungen noch um einige Jahre zu hoch erweisen sollte, ist hieraus doch die kräftige antiseptische Wirkung dieses Fluorids deutlich ersichtlich.

Eine Bestätigung dieser Erfahrungen bilden die günstigen Ergebnisse, die in den letzten Jahren verschiedene Grubenbetriebe mit Hölzern machen konnten, die mit dem Gemische von Zinkvitriol, Fluornatrium und einem geringen Zusatz von Natriumbisulfat imprägniert worden waren<sup>3)</sup>. Grubenstempel, die in rohem Zustande nach einem Jahre gänzlich verfault wären, zeigten nach Zubereitung mit dem erwähnten Mittel nach 4–5 Jahren noch keinerlei Angriff von Holzzerstörern.

Auch bei der Holzkonservierung mit Fluornatrium durch die österreichische Telegraphenverwaltung sind im Laufe der Jahre verschiedene Verfahren zur Anwendung gekommen; doch war auch hier eine getrennte statistische Beobachtung des Materials aus den verschiedenen Versuchsreihen nicht durchführbar, weshalb es sich also nur um Durchschnittsergebnisse handeln kann. Ein Teil der Stangen war im Trog mit 3%iger Fluornatriumlösung (3,5° Bé.) getränkt worden, mittlere Aufnahme 3,4 kg/m<sup>3</sup>; bei anderen Stangen wendete man das Boucherie-Verfahren an, Konzentration der Lösung 2,5%, mittlere Aufnahme 6,8 kg/m<sup>3</sup>; ein dritter Anteil wurde im Kessel getränkt, wobei sich die Zufuhr auf rund 6 kg des Salzes belief; das Hauptmittel für die Zufuhren betrug 6 kg NaF.

Der Gesamtabfall betrug nach 5 Jahren 3,2%, nach 10 Jahren 11,3%. Wenn man in ähnlicher Weise, wie früher erwähnt, die voraussichtliche Lebensdauer dieser Hölzer schätzt, gelangt man zum Mittelwert 22 Jahre. Auch wenn die Praxis diesen Wert merklich herabdrückt sollte, läßt sich an der kräftigen Wirkung der Natriumfluoridkonservierung nicht zweifeln. Die ursprünglich gehegte Furcht, daß im Wasser lösliche Salz werde aus den in der Strecke stehenden Masten bald ausgelaugt werden, hat sich, wie die Abfallsergebnisse zeigen, nicht bestätigt.

Arbeitet man mit den oben angegebenen Zufuhren, so ergeben sich sonach Lebensdauern, die höher sind als die bisher angegebenen für die mit anderen wasserlöslichen Imprägnierstoffen (Kupfervitriol, Zinkchlorid, Sublimat) zubereiteten Hölzer. Wenn trotzdem die Anwendung des Natriumfluorids in den europäischen Gebieten keine allgemeine geworden ist, so liegt der Grund vor allem darin, daß

<sup>2)</sup> Abfallverlauf und Lebensdauer bei hölzernen Leitungsmasten, E. T. Z. 1922, S. 501.

<sup>3)</sup> Ö. P. 73992 v. 1917 von A. Becker, Wien (Forolittsalz).