

Als Ergebnis unserer Untersuchung erhielten wir:

1. Braunkohlenleuchtöl, spez. Gew. bei 20° C = 0,826, mittl. Molekulargewicht 132, Siedepunkt 100–220° 2,2% Ketone;
2. Braunkohlentreiböl, 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.-Leuchtöl, spez. Gew. = 0,826 (Carbonylbestimmung)  
Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylol 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  $\Delta = 0,310''$  Mol.-Gewicht 134,6  
II. 0,2370 g „ „ 24,05 g „  $\Delta = 0,387''$  „ 129,9  
III. 0,2861 g „ „ 24,05 g „  $\Delta = 0,460''$  „ 131,89  
Mittel 132,1

Ketongehalt 2,2 %

2. Braunk.-Treiböl, spez. Gew. = 0,892 (Carbonylbestimmung)  
Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylol 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  $\Delta = 0,186''$  Mol.-Gewicht 187,1  
II. 0,1787 g „ „ 20,638 g „  $\Delta = 0,232''$  „ 189,5  
Mittel 188,3

Ketongehalt 3,3 %

3. Dunkles Paraffinöl, spez. Gew. = 0,916 (Carbonylbestimmung)  
Blindprobe: 0,2 g Phenylhydrazin; 4,1848 g Xylol 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  $\Delta = 0,147''$  Mol.-Gewicht 236,6  
II. 0,1639 g „ „ 20,606 g „  $\Delta = 0,173''$  „ 234,6  
Mittel 235,6

Ketongehalt 4,5 %

#### Zusammenfassung:

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

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 Troge verwendet; die Tränkflüssigkeit zeigte 5 und 5,5° B $\epsilon$ , 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° B $\epsilon$  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 Fall sein wird. Man kann eine annähernde Schätzung derselben vornehmen, wenn man das von Bas. Malenković angegebene Verfahren zur Vorausbestimmung der Lebensdauern 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 Zusätze 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 Holzerstörern.

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° B $\epsilon$ ) 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 Mittelwerte 22 Jahre. Auch wenn die Praxis diesen Wert merklich herabdrücken sollte, läßt sich an der kräftigen Wirkung der Natriumfluoridkonservierung nicht zweifeln. Die ursprünglich gehegte Befürchtung, das 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 allgemeinere geworden ist, so liegt der Grund vor allem darin, daß

<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 Chemikerztg. Coethen 1911, S. 546; 1918, Nr. 92/93. Telegraphen- u. Fernsprechtechnik 1914, S. 265.

<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).

bald Imprägniermittel von großer antiseptischer Wirkung auf den Markt kamen, die Fluornatrium als Hauptbestandteil enthielten. Vorbildlich war hier das von Bas. Malenković 1910 angegebenen Basilit (Bellit) mit hervorragend pilzwidrigen Eigenschaften, eine Reihe späterer Imprägnierstoffe, wie Triolith, Fluoxith, Fluoran, Malenit, besteht der Hauptsache nach ebenfalls aus Natriumfluorid mit anderen antiseptischen Zusätzen.

In Nordamerika, wo man seit einer Reihe von Jahren bestrebt ist, das Anwendungsgebiet der Holzkonservierung soweit als möglich zu erweitern, hat man, angeregt durch die verschiedenen europäischen Versuche, der Fluoridfrage bald große Aufmerksamkeit zugewendet. Namentlich das staatliche Forstproduktlaboratorium des Forstdienstes in Madison hat schon vor Jahren praktische Versuche mit Fluoriden eingeleitet und gleichzeitig durch streng wissenschaftlich geführte Laboratoriumsversuche die Wirksamkeit des Natriumfluorids untersucht.

Probeimprägnierungen zeigten, daß die Schierlingstanne (Eastern Hemlock, *Tsuga canad.*) bei 60° C im Kessel leicht von 12%iger Fluornatriumlösung durchtränkt wird, die Aufnahme ergab sich zu 3,4 kg/m<sup>3</sup>. Bei der großen Untersuchung der antiseptischen Wirkung von 46 Holzkonservierungsmitteln, die von C. J. Humphrey und Ruth M. Fleming im genannten Laboratorium in den Jahren 1914 bis 1915 in 2300 Petrischalenversuchen ausgeführt wurde<sup>4)</sup>, war auch das Natriumfluorid in den Kreis der Versuche einbezogen worden. Die beiden Autoren arbeiteten mit zwei weitverbreiteten holzerstörenden Pilzen: *Fomes pinicola* (Sw.) Fr., der in Nordamerika namentlich das Bauholz befällt, und *Fomes annosus* Fr. (*Trametes radiciperda*), der als der ärgste Feind der Grubenhölzer in Nordamerika bezeichnet wird. Der Nährboden bei den Versuchen bestand aus Fleischextrakt, Löfflunds Malzextrakt und Agar-Agar. Hier seien zum Vergleiche die Werte für Zinkchlorid und Steinkohlenteeröl (spez. Gew. 1,048) beigelegt.

Die Abtötung der Holzerstörer erfolgte		
	bei <i>Fomes annosus</i>	bei <i>Fomes pinicola</i>
	bei einem Gehalte des Antiseptikums in %	
durch Teeröl	0,55	0,23
ZnCl <sub>2</sub>	0,5	0,75
Fluornatrium	0,25	0,15

Hieraus ist die stark antiseptische Wirkung des Natriumfluorids gegen die beiden Holzerstörer deutlich ersichtlich; es ist gegen *Fomes annosus* zweimal und gegen den 2. Pilz fünfmal so giftig wie Zinkchlorid.

Zur praktischen Erprobung der mit Fluornatrium konservierten Hölzer ließ das forstliche Laboratorium im Jahre 1914 405 Grubenstempel aus der Weihrauchkiefer (*Loblolly pine*, *Pinus taeda*) gleichzeitig mit solchen, die mit Zinkchlorid und Kreosotöl zubereitet worden waren, in einer Grube der Tennessee Coal Iron & Railway Co. in Alabama einbauen. Bei den vorläufigen Untersuchungen zeigte sich, daß die mit Zinkchlorid und Fluornatrium imprägnierten Hölzer nach fünf Jahren gleichmäßig noch recht gut erhalten waren, in noch etwas besserer Verfassung befanden sich die mit Kreosotöl getränkten; die Rohhölzer wiesen alle Stadien der Fäulnis auf<sup>5)</sup>.

Ein Versuch mit oberirdisch eingebauten Hölzern wurde von der genannten Versuchsanstalt im Verein mit der Baltimore and Ohio Railw. Co. im November 1914 eingeleitet; es kamen auf einer Strecke der Hauptlinie in Madison 2700 Stück Bahnschwellen in Losen zu je 300, und zwar rohe und verschiedenartig zubereitete aus Roteiche (*Quercus rubra* L.) zum Einbau<sup>6)</sup>; die Hölzer eines Loses waren mit Zinkchlorid, die eines zweiten mit Fluornatrium, die übrigen mit Teerölen und Mischungen derselben mit Zinkchlorid imprägniert worden. Bei der Streckenüberprüfung im Jahre 1920, also nach 6 Jahren, zeigte sich, daß 60 % der rohen Schwellen wegen Fäulnis abgefallen waren und daß der Rest im folgenden Jahre entfernt werden müsse; dagegen war während 7 Jahren kein Stück der imprägnierten Hölzer faul geworden. Ein endgültiges Urteil wird erst nach weiterer mehrjähriger Beobachtung dieser Versuchsstrecke abgegeben werden können.

Viel Beachtung findet die Verwendung von Fluornatrium in Nordamerika namentlich für die Immunisierung von Grubenholz; man hebt für diesen Zweck gewisse Vorteile besonders hervor, die es gegen die Teeröle aufweist; es erhöht die Feuergefährlichkeit nicht, entwickelt keine Dämpfe, die die Augen reizen, das Hantieren mit solchen Hölzern erzeugt keine unangenehmen Hautreizungen bei Arbeitern.

Über die Verwendung von Fluornatrium im Grubenbetrieb berichtet Dr. F. Mill<sup>7)</sup>: Die Philadelphia & Reading Coal and Iron Co. imprägnierte Grubenhölzer aus der Virginischen Weihrauchkiefer mit 3%iger NaF-Lösung, die Aufnahme betrug 5,3 kg/m<sup>3</sup>. Die Ergebnisse waren sehr gut. Hierbei fand man bestätigt, daß die Natriumfluoridlösung die Metallbestandteile der Tränkanstalt nicht korrodierte, wie dies bei Chlorzinklösung der Fall war.

Die Vorzüge des Fluorids gegen das in Nordamerika in großem Umfange verwendete Chlorzink werden von den Autoren immer wieder hervorgehoben, so auch von George M. Hunt in seiner Abhandlung: „Wird das Natriumfluorid ein allgemein gebrauchtes Holzimprägniermittel werden?“<sup>8)</sup> Das größte Hindernis für die umfassendere Verwendung bildet dort der Preis dieses Salzes. In den letzten Jahren ist nicht nur der Preis für Flußspat, sondern auch für die anderen Hilfsstoffe erheblich gestiegen, so daß 1920 das Fluornatrium fast doppelt so hoch im Preise stand wie Chlorzink. Wird berücksichtigt, daß das erstere beispielsweise gegen den sehr verbreiteten Holzpilz *Fomes annosus* doppelt so wirksam ist wie Chlorzink, so konnte es unter solchen Verhältnissen den Wettbewerb eben noch aushalten. 1921 waren die Preise mehr zugunsten des Fluorids verschoben, so daß man mit diesen bereits etwas billiger arbeiten konnte. Nach Hunt müßten aber einschneidende Preisverschiebungen stattfinden, um das Verwendungsgebiet des Fluorids ausschlaggebend zu erweitern. Die chemische Industrie möge daher trachten, wohlfeilere Herstellungsverfahren für Natriumfluorid auszuarbeiten, damit es den Wettbewerb mit andern Mitteln erfolgreich aufnehmen könne. Er weist darauf hin, daß bei der Verarbeitung von Phosphorit, von dem sich in Nordamerika reiche Lager vorfinden, auf Superphosphat mit den Abzugsgasen auch Fluorwasserstoff entweicht, der auf Natriumfluorid verarbeitet werden könnte, vielleicht sei hier die Möglichkeit gegeben, Fluoride auf billigere Weise herzustellen. [A. 96.]

## Ersatz der jodometrischen Maßanalyse durch die Eisenchloridmaßanalyse.

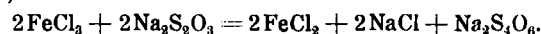
Von K. JELLINEK und L. WINOGRADOFF.

Mitteilung aus der analytischen Abteilung des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Danzig.

(Eingeg. 25./3. 1923.)

Die Jodometrie ist eine ausgezeichnete maßanalytische Methode, da ihre Bestimmungen mit großer Genauigkeit ausführbar sind, wenig Zeit in Anspruch nehmen, und der Indikatorumschlag (Jodstärke) auch bei künstlichem Lichte scharf zu sehen ist. Aber da Jod oder Jodkalium zur Zeit wegen seines hohen Preises für viele Zwecke unzugänglich geworden ist, so ist viel daran gelegen, neue maßanalytische Ersatzmethoden für die teure Jodometrie zu finden.

Das Prinzip der neuen Methode beruht auf der Tatsache, daß Natriumthiosulfat durch Eisentrichlorid zu Natriumtetrathionat oxydiert wird, wobei das Fe<sup>+++</sup> zu Fe<sup>++</sup> reduziert wird:



In dieser Methode ist das Jod durch Ferrichlorid ersetzt worden.

Die Verwendung des Eisenchlorids in der Maßanalyse läßt sich in folgende drei Gruppen teilen:

### 1. Oxydationsmittelbestimmung.

Zu einer Fe<sup>++</sup>-Lösung wird das Oxydationsmittel (z. B. Kaliumchlorat) zugesetzt, und das entstandene Fe<sup>+++</sup> mit Thiosulfat titriert.

### 2. Reduktionsmittelbestimmung.

Zu einer im Überschuß vorhandenen eingestellten Fe<sup>+++</sup>-Lösung wird das Reduktionsmittel zugesetzt, und die zurückgebliebene Fe<sup>+++</sup>-Menge durch Thiosulfat zurücktitriert.

Außerdem ist die Fe<sup>+++</sup>-Lösung statt Jodlösung bei manchen Reduktionsmitteln (z. B. Zinnchlorür) unmittelbar zum direkten Titrieren anwendbar.

### 3. Eisenbestimmung.

Die der Methode zugrundegelegte Titration des Eisenchlorids mit Thiosulfat kann mit großem Erfolge zu Eisenbestimmungen angewandt werden und hat vor der Manganometrie den wichtigen Vorteil, daß die umständliche Reduktion der Eisenlösung fortfällt.

Die Ferrichloridmaßanalyse ist im allgemeinen ebenso genau wie die Jodometrie; nur sind die Bedingungen bei der Ausführung der Titration ganz andere: Die Titration muß erstens in der Wärme, zweitens unter Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen werden.

<sup>5)</sup> In Forest Quarterly Vol. XIII, Nr. 3 (nach Joint rep. 1921).

<sup>7)</sup> Chem. & Metall. Eng. Vol. 22, 1920, Nr. 23.

<sup>4)</sup> The toxicity to fungi of various oils and salts part. those used in wood preservation. 1915. Bullet. 227. U. S. Dep. of Agric.

<sup>6)</sup> Techn. Note F. 34. Forest Prod. Labor.

<sup>8)</sup> Joint report on wood preserv., read before the American Electr. Railw. Eng. Assoc. 1921. S. 18.