

Überschuß steigende Jodzahlen, erst bei 50—70% werden konstante Werte erhalten (Tabelle 2). Erstere ist also sparsamer im Verbrauch.

Bei der Bestimmung des Cholesterins darf kein höherer Überschuß an Pyridinsulfatdibromidlösung als 20—30% angewandt werden, da sonst leicht Überwerte erhalten werden (Tabelle 3).

Außer den genannten Analysenmethoden ist weiterhin die bromometrische Bestimmung des Arsen und des Phenols ausgearbeitet worden. Bezuglich der Arsenbestimmung ergab sich die Annehmlich-

Tabelle 3.

	Versuche mit Cholesterin			
Halogenüberschuß	14,7	28,8	20,8	25,8 %
Dauer der Einwirkung	2	2	2	2 Minuten
Jodzahl	64,7	66,0	66,7	66,6
Halogenüberschuß	17,3	27,0	20,4	23,5 %
Dauer der Einwirkung	5	15	30	50 Minuten
Jodzahl	66,3	66,2	66,3	66,1
Halogenüberschuß	48,4	38,6	48,8	33,1 %
Dauer der Einwirkung	5	5	2	2 Minuten
Jodzahl	71,5	67,9	67,0	67,2

keit, daß die Titration in beliebig mineralsaurer Lösung erfolgen kann, also nicht in neutralisierter, bicarbonathaltiger Lösung wie bei der jodometrischen Methode.

Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Bestimmung erfolgt wie bei der Titerstellung, zu der ja arsenige Säure verwendet wurde.

Bestimmung des Phenols.

20 ccm der nach der Vorschrift des D. A. B. 5 hergestellten Carbolsäure werden in einen Jodkolben eingemessen und ein Überschuß der titrierten Pyridinsulfatdibromidlösung zugegeben. Nach kurzem Durchschütteln des Kolbeninhalts wird kurze Zeit abgewartet, bis das gebildete Tribromophenol zusammengeballt ist, und dann $\frac{1}{10}$ n.-arsenige Säurelösung in kleinem Überschuß zugegeben. Man färbt mit wässriger Methyloangelösung rosa und titriert mit Pyridinsulfatdibromid zurück.

Angewandt: 0,0239 mg Phenol;
gefunden: 0,0236 mg und 0,0239 mg.

[A. 220.]

Über die Bedeutung der wasserlöslichen Bestandteile in Imprägnierterölen.

Von Ing. ROBERT NOWOTNY, Wien.

(Eingeg. am 13.11. 1923)

Das Steinkohlenteeröl ist bekanntlich der wichtigste Vertreter der öligsten Holzimprägniermittel, die im allgemeinen durch ihre Unlöslichkeit im Wasser gekennzeichnet sind und aus diesem Grunde im Gegensatz zur großen Gruppe der wasserlöslichen Holzschutzstoffe stehen. Es mag daher im ersten Augenblick auffallend erscheinen, wasserlöslichen Anteilen des Kreosotöles besondere Bedeutung zuzuschreiben zu wollen. Aber bei näherer Untersuchung zeigt es sich, daß die Meinung von der Unlöslichkeit des Teeröles nur bis zu einem gewissen Grade aufrechterhalten werden kann, denn es hat sich im Laufe der Jahre ergeben, daß verschiedene darin vorkommende Körper mehr oder weniger im Wasser löslich sind.

Das Teeröl besteht, wie bekannt, aus einer sehr großen Zahl von Körpern, die in chemischer Hinsicht außerordentlich stark voneinander abweichen; einige hiervon haben sauren Charakter (sogenannte Teersäuren, saure Öle), andere verhalten sich wie Basen, ein großer Teil des Öles endlich besteht aus neutralen Körpern. Zur ersten Gruppe gehören die Phenole, Naphthole und ähnliche Derivate. Vom niedrigsten Gliede der Phenole, dem eigentlichen Phenol (der Carbolsäure), kann hier abgesehen werden, weil es in qualitätsmäßig gelieferten Imprägnierölen nur in sehr geringer Menge vorkommt. In merklichen Anteilen finden sich dagegen die höheren Homologen (Kresole, Xylenole) vor. Zu den Teerbasen sind Chinolin, Isochinolin, Akrin und ähnliche einzureihen. Zur letzten Gruppe sind namentlich Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Phenanthren usw.) und verschiedene andere Körper zu zählen.

In jeder der drei erwähnten Gruppen finden sich Stoffe, die praktisch genommen in Wasser unlöslich sind, und solche, die eine wenn auch geringe Löslichkeit aufweisen. Die Rolle solcher wasserlöslichen Bestandteile im Imprägnierteröl hat in neuerer Zeit Ernest Bate-

man¹), Chemiker im Forest Products Laboratory, Madison, einem besonderen Studium unterworfen. Ich will im folgenden seine sehr beachtenswerten Ausführungen in Kürze wiedergeben. Bate man spricht die Ansicht aus, daß ein Stoff im lebenden Organismus nur dann als Gift wirksam sein könne, wenn er mehr oder weniger in Wasser löslich ist. Dabei muß die Löslichkeit des Giftes so groß sein, daß man dem Organismus eine tödliche Dosis beibringen könne. Damit ein Holzimprägniermittel wirksam sei, muß es giftige Bestandteile enthalten, die sich im Wasser bis zu einem gewissen Grade lösen; das muß daher auch für die Teeröle gelten. Ein Teil ihrer wasserlöslichen Bestandteile hat giftige Eigenschaften und wird daher antiseptisch wirken; diese Schutzstoffe sind im überschüssigen, antiseptisch unwirksamen Öl gelöst, das sonach als Reservoir für die wirksamen Bestandteile dient. Bate man hat diesen wasserunlöslichen, indifferenten Anteil aus Teeröl isoliert und auf seine antiseptischen Eigenschaften untersucht. Er ging hierbei von einem Kreosotöl mit höherem Siedepunkt aus; durch fraktionierte Destillation wurden die unter 270°C siedenden Anteile entfernt. Das über dieser Temperatur siedende Öl wurde durch Abkühlen und Pressen von ausgeschiedenen festen Bestandteilen befreit und dann mit Ätznatron und Schwefelsäure behandelt, hierauf drei Wochen lang abwechselnd mit Säure und Alkalilauge gekocht, die täglich erneuert wurden, bis die wässrige Lösung keine Spur mehr von Teersäuren oder Teerbasen enthielt. Durch diese Behandlung wurden alle wasserlöslichen Bestandteile, mochten sie nun sauren, basischen oder neutralen Charakter aufweisen, aus dem Öl vollständig entfernt. Bei der mykologischen Prüfung des zurückbleibenden indifferenten Öles (von Bate man barren-oil genannt) mit dem holzzerstörenden Pilze *Formic annosus* ergab sich, daß ein Zusatz von 20% desselben zum Agar-Nährboden nicht imstande war, den Pilz abzutöten, es war lediglich eine geringe Wachstumshemmung festzustellen. Hiermit war das Vorhandensein eines antiseptisch fast ganz unwirksamen Öles im Kreosotöl bewiesen; der Anteil hiervon war sehr beträchtlich; im untersuchten Falle betrug er 40% vom ursprünglichen Teeröl.

Bringen wir nun Kreosotöl mit Wasser zusammen, so ergibt sich folgende Sachlage: Die wasserlöslichen giftigen Körper sind im indifferenten Öl vollkommen gelöst, im Wasser lösen sie sich teilweise ebenfalls. Es tritt nun eine Aufteilung der wasserlöslichen Anteile auf die zwei anderen Medien in der Weise ein, daß ihre Konzentration in dem einen Mittel, dem indifferenten Öl, zu jener im zweiten Medium, dem Wasser, in einem ganz bestimmten, für die drei Mittel gleichbleibenden Verhältnisse, der partiellen Löslichkeit, steht. Die Löslichkeit der giftigen Körper im indifferenten Öl ist vielfach größer als im Wasser. Wir wollen uns nun den Einfluß der partiellen Löslichkeit bei einer Änderung der Wassermenge klarmachen. Es wird angenommen, die Löslichkeit der pilzwidrigen Körper im indifferenten Öl sei hundertmal größer als im Wasser, und in einem Falle sei 1 g des giftigen Anteiles in 9 g des indifferenten Öles gelöst. Bei der Berührung mit Wasser findet eine Aufteilung des fungiziden Teiles auf das indifferenten Öl und das Wasser statt. Der Anteil im ersten ist gleich dem Produkte aus seiner Konzentration und dem Gewichte dieses Öles; ähnlich ergibt sich die ins Wasser übergehende Menge als Produkt der Konzentration der wässrigen Lösung und der Gewichtsmenge des Wassers. Bringen wir die früher erwähnte Öllösung mit 100 g Wasser zusammen, und ist x die Konzentration der wässrigen Lösung, so ergibt sich die Menge des im indifferenten Öl verbliebenen Antiseptikums zu $9 \cdot 100 \cdot x$ und die in Wasser gelöste zu $100 \cdot x$. Die Mengen der in den zwei Mitteln gelösten giftigen Anteile verhalten sich daher wie 9 : 1, es verbleiben also 0,9 g derselben im Öl, 0,1 g findet sich im Wasser vor, woraus eine Lösung von 0,1% resultiert.

Nimmt man die halbe Menge des Öles und fügt wieder 100 g Wasser hinzu, so beträgt der im indifferenten Öl vorhandene Anteil des Antiseptikums jetzt $4,5 \cdot 100 \cdot x$ und jener im Wasser $100 \cdot x$, wenn x die neue Konzentration der wässrigen Lösung bedeutet. Man hat jetzt 0,5 g Antiseptikum im Verhältnis 4,5 : 1 auf die lösenden Medien aufzuteilen und findet, daß 0,41 g hiervon im indifferenten Öl und 0,09 g im Wasser gelöst sind, die Konzentration der wässrigen Lösung ist jetzt daher 0,09%. Durch Verminderung der Ölmenge um 50% haben wir daher die Konzentration der wässrigen Lösung nur um 10% erniedrigt.

Aus den vorstehenden Darlegungen folgt ohne weiteres, daß es nicht möglich ist, beim Zusammenbringen von solchen Ölen selbst mit einer größeren Menge von Wasser die darin löslichen Anteile

¹) A theory on the mechanism of the protection of wood by preservation (Proceedings Amer. Wood Preserv. Assoc. 1920) und The isolation of barren-oil from coal tar creosote and a mathem. proof of the existence of a solubility partition (Amer. Wood Pres. Assoc. 1921).

rasch in Lösung zu bringen. Das Auswaschen erfolgt sehr langsam, die indifferenten Öle wirken als Speicher für die wasserlöslichen, die sie nur allmählich abgeben. Wie schwer es ist, aus Teeröl die Phenole mit Wasser auszuwaschen, hatte schon Boulton gefunden. Wie Bateman anführt, brachte Boulton²⁾ eine bestimmte Menge von Kreosotöl immer wieder mit dreimal soviel Wasser zusammen und wiederholte den Waschprozeß 32mal; trotzdem waren noch immer nicht alle sauren Bestandteile entfernt worden.

Als Stütze seiner Anschauung führt Bateman noch folgende Beobachtung an. Eine kreosotierte Telephonstange, die mehr als 20 Jahre in der Strecke gestanden hatte, war im Innern gänzlich verfault, weil starke Trockenrisse Gelegenheit zur Pilzinfektion im Stamminnern gegeben hatten; wo sich Teeröl im Holze vorfand, war letzteres gut erhalten. Auffallenderweise war ein etwa $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Zoll breiter Holzring, der sich im unimprägnierten Teile unmittelbar an die durchtränkte Zone anschloß, vollkommen gesund geblieben. Augenscheinlich enthielt diese Holzschicht kein Teeröl. Bei der Extraktion mit Wasser und Neutralisation erhielt man deutlichen Geruch nach Teersäuren und Teerbasen. Die folgende Extraktion mit Benzol ergab jedoch keine Spur von Teeröl. Diese Beobachtung spricht dafür, daß wasserlösliche Anteile aus dem Kreosotöl in die benachbarten ungetränkten Holzschichten diffundiert waren und diese zwei Jahrzehnte hindurch immunisiert hatten.

Bateman hat versucht, aus Beobachtungen über die Giftwirkung von wasserlöslichen antiseptischen Körpern das Vorhandensein des Gesetzes der partiellen Löslichkeit und ihre Größe beim Zusammenbringen von Teeröl mit Wasser zu beweisen. Das eine Mal ging er von Beobachtungen aus, die Shakkell³⁾ an einem Zerstörer der im Meerwasser eingebauten Hölzer, der Bohrassel (*Limnoria lignoria*) gemacht hatte. Shakkell stellte durch Lösung von Phenol in Meerwasser eine antiseptische Flüssigkeit her, verteilte lebende Limnoriaindividuen darin und ermittelte die Zeit, die nötig war, um ein oder mehrere Exemplare in Lösungen verschiedener Konzentration zu töten. Ist x die Konzentration der antiseptischen Lösung, y die Zeit in Minuten, die zur Tötung wenigstens eines Limnoria-exemplares erforderlich war, so konnte für diesen Organismus die Beziehung aufgestellt werden $y \cdot x^{3/2} = K$ (Konst.); für Phenol gilt $K = 7,7$, für Kresol = 3,6. Rechnung und Beobachtung stimmten recht gut überein. Shakkell ging dann auch von einem bestimmten Kreosotöl aus, von dem er 10 g mit 100 g Seewasser in Berührung brachte und die erhaltene wässrige Lösung auf Limnoria wirken ließ. Die Konzentration dieser Lösung wurde durch Verdünnen mit Meerwasser auf die Hälfte, dann auf ein Viertel vermindert und die zugehörigen Wirkungen ermittelt. Als Gleichung leitete hier Bateman $y \cdot x^{3/2} = 10,5$ ab.

Bei einer zweiten Versuchsreihe brachte Shakkell 10 g, 5 g und 2,5 g desselben Kreosotöles mit je 100 g Meerwasser zusammen und bestimmte die antiseptische Wirkung der jetzt erhaltenen wässrigen Lösungen gegen Limnoria. Würde in diesen Fällen alles Wasserlösliche aus dem Öl gelöst werden, so müßte man das gleiche Ergebnis erhalten, wenn man die wässrige Lösung aus 10 g Öl und 100 g Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt oder wenn man 5 g des Öles mit 100 g Wasser in Berührung bringt. Ist jedoch der giftige Anteil des Kreosotöles im indifferenten Öl weit löslicher als in Wasser, so wird man eine kräftigere wässrige Lösung erhalten müssen, wenn 5 g Öl angewendet werden (0,09 %) statt 10 g mit nachfolgender Veränderung des Gehaltes auf die Hälfte, indem man das gleiche Volumen Wasser zumischt (jetzt nur $2^{0.1/0}$). Eine ähnliche Überlegung ergibt sich für die Verwendung von 2,5 g Öl oder Herabminderung des Gehaltes auf ein Viertel der ursprünglichen Konzentration. Die experimentelle Prüfung zeigte nun, daß die Schaulinie bei Verwendung der kleiner werdenden Öleanteile kleinere Ordinaten aufweist, es sind wirklich verhältnismäßig stärkere wässrige Lösungen erhalten worden. Shakkells Ergebnisse weisen also darauf hin, daß ein Teil der antiseptischen Stoffe im indifferenten Öl kräftiger festgehalten wird. Das Lösungsverhältnis des giftigen Öles gegen das indifferenten und gegen Wasser wurde von Bateman für diesen Fall mit 110 berechnet.

Eine weitere Bestätigung seiner Theorie fand Bateman in der mathematischen Verarbeitung von mykologischen Daten, die Humphrey im Forest Products Laboratory in den letzten Jahren bei seinen umfangreichen Untersuchungen über das Verhalten des holzzerstörenden Pilzes *Fomes annosus* gegen eine Reihe von

antiseptischen Mitteln gefunden hatte. Die Prüfungen fanden auf Agar-Nährboden in Petrischalen statt; es wurden verschiedene Konzentrationen des Antiseptikums benutzt und das Myzelwachstum auf dem ursprünglichen Nährboden sowie die Wachstumshemmung in den antiseptischen Lösungen ermittelt. Bezeichnet man mit z die prozentuelle Wachstumshemmung, so ergibt sich diese, wenn man die verringerte Wachstumslänge von der normalen Myzellänge in der gleichen Zeit abzieht und durch den Normalwert dividiert.

Bateman bearbeitete die Ergebnisse mit fünf Stoffen: Natriumfluorid, Zinkchlorid, Zinksulfat, Borax und Ammoniumphosphat. Bezeichnet man mit x die Konzentration in Prozenten an Antiseptikum, und mit y die partielle Wachstumshemmung, so fand sich als allgemeine Gleichung für die Wirkung gegen den genannten Holzpilz $\frac{y}{x^{0.14}} = K$, wobei K je nach dem Mittel zwischen 130 (NaF) und 70,8 (Ammoniumphosphat) schwankte.

Verwendet man nun Kreosotöl und bestimmt die mykologische Wirkung der zwei Gruppen von wässrigen Lösungen (vgl. umstehende Ausführungen), so müßte man wieder ein Paar von zusammengehörigen Kurven erhalten, aus denen das partielle Löslichkeitsverhältnis bestimmt werden kann. In der Tat ist dies auch hier der Fall und Bateman benutzte die Linien, um das Löslichkeitsverhältnis zu bestimmen. Es ergab sich hier zu 114, welcher Wert vom früher gefundenen (110) nicht erheblich abweicht.

Bateman gibt zu, daß die bisher gefundenen Gleichungen nur angenähert gelten; hierbei sei zu beachten, daß die Untersuchungen Humphreys nicht zum Zwecke einer Überprüfung der mathematischen Theorie Batemans, sondern schon früher aus anderem Grunde zur mykologischen Prüfung von Imprägniermitteln ausgeführt wurden.

Das Vorhandensein wasserlöslicher Anteile im Imprägnieröl und die besondere Wirkung der indifferenten Öle als Vorratsbehälter sind für die Praxis der Imprägniertechnik ohne Zweifel von weittragender Bedeutung.

Über die Rolle solcher wasserlöslicher Bestandteile bei der Holzimprägnierung ist es schon in früheren Jahren zu lebhaftem Meinungsaustausch in Fachkreisen gekommen. Das war namentlich in der Diskussion und Korrespondenz der Fall, die sich an den bekannten Vortrag Boultons⁴⁾ anschlossen. Zumeist sprach man dabei von den sauren Ölen, den basischen Anteilen schenkte man weniger Aufmerksamkeit. Von mehreren Seiten wurde darauf hingewiesen, daß in alten kreosotierten Hölzern keine sauren Bestandteile mehr nachgewiesen werden konnten. Allerdings dachte man dabei oft nur an das erste Glied der Phenolreihe, die Carbolsäure, die ja verhältnismäßig gut in Wasser löslich ist und sich bald verflüchtigt; es ist daher nicht zu verwundern, wenn sich diese Verbindung nach einigen Jahren nicht mehr im Holze nachweisen läßt. Auch scheint man zeitweise in England mit Teerölen gearbeitet zu haben, die sehr wenig saure Körper enthielten, denn Preese erwähnt, daß man mit neutralen Teerölen schlechte Erfahrungen gemacht habe. Recht gut hatte schon damals H. K. Bamber die Wirkung der Teersäuren durch ihre allmähliche Lösung in Wasser erkannt; er bezeichnete es als absurd, die antiseptische Wirkung dieser Körper zu leugnen, weil man sie nach längerer Zeit nicht mehr feststellen könne. Heute ist die Wirkung der sauren Öle durch die Untersuchungen Batemans völlig klar geworden. Namentlich handelt es sich um die höheren Homologen von saurem Charakter, die wegen ihrer partiellen Löslichkeit nur langsam aus dem Holze verschwinden können; während langer Jahre tun sie ihre Wirkung durch Abhaltung der Holzzerstörer. Übrigens hatte damals Dr. Bernays angegeben, daß in 30 Jahre alten kreosotierten Stangen Phenole deutlich nachgewiesen werden konnten. Von Interesse war seine Mitteilung, daß dies in manchen Fällen durch Destillation mit Säure möglich war; die Phenole hatten daher mit der Zeit Verbindungen gebildet, die neutralen Charakter aufwiesen, aber wahrscheinlich antiseptische Eigenschaften beibehalten hatten. Die großen Telegraphen- und Bahnverwaltungen legen auch heute noch Wert auf den Gehalt an sauren Bestandteilen im Imprägnieröl, indem sie einen Mindestgehalt derselben von einigen Prozenten fordern.

Die früher besprochenen nordamerikanischen Untersuchungen sind noch in einer anderen Richtung wichtig; sie zeigen, daß die vor Jahren geäußerte Meinung, als werde die antiseptische Wirkung von Phenolen durch ihre Lösung in indifferenten Ölen aufgehoben, unhaltbar ist. Es haben schon Koch, Wolffügel und Knorre darauf hingewiesen, daß eine teilweise Lösung solcher Phenole beim Zusammentreffen mit wasserhaltigen Stoffen stattfindet und dann eine antiseptische Wirkung ohne weiteres eintreten kann. Nicht unerwähnt

²⁾ Im Appendix zu Sir Sam. Bagster Boulton's: The antiseptic treatment of timber (Instit. of Civ. Engin. 1884) mit anschließender Diskussion und Korrespondenz 1909.

³⁾ Americ. Wood Preserv. Association 1916.

⁴⁾ loc. cit.

mögen die bemerkenswerten Ausführungen Dr. Bodmar⁵⁾ über die Wirkung der feuchten Holzfäser auf die Phenole im Öl bleiben. Es kann daher die von F. Seidenschnur seinerzeit⁶⁾ geäußerte Ansicht, daß der Gehalt an sauren Ölen im Teeröl nebensächlich sei, namentlich auf Grund der Batemanschen Untersuchungen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Auch die Giftwirkung der Teerbasen gegen Holzzerstörer ist schon vor Jahren erkannt worden. Boulton hat auf das Akridin hingewiesen, das seiner Ansicht nach stark antiseptisch wirken soll, B. Nickels stimmte ihm auf Grund seiner Erfahrungen hierin bei; ähnlich äußerte sich auch G. Williams. In neuerer Zeit hebt F. C. Henley⁷⁾ die pilzwidrige Wirkung des Akridins wieder hervor. Über die Größe der Giftwirkung von Teerbasen liegt eine Angabe von J. M. Weiß⁸⁾ vor, wonach mit reinem Chinolin Pilzfreiheit gegen Penicillium bei einem Gehalte von 0,1 % erzielt wurde (in der gleichen Versuchsreihe ergab Phenol 0,15 %).

Seidenschnur hat seinerzeit die antiseptische Wirkung des entsäuerten Teeröles gegen Schimmelpilze den neutralen Ölen zugeschrieben; bei der von Bateman festgestellten minimalen Giftwirkung der indifferenten Öle ist es aber wahrscheinlicher, daß es basische Bestandteile waren, die noch pilzwidrig wirkten. Überdies gelingt es nach der üblichen Methode zur Entfernung saurer Öle (Behandlung mit Natronlauge) keineswegs, diese vollständig zu entfernen.

Mjr. Malenkovici hatte seinerzeit gefunden, daß phenolhaltiges Teeröl Nährböden mit Penicillium bei einem Gehalte von etwa 4 % pilzfrei macht. Durch mehrmalige abwechselnde Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure nach dem Schema: Behandlung mit Natronlauge-Destillation, Behandlung mit Salzsäure-Destillation usf. war ein Teeröl erhalten worden, das als phenolfrei bezeichnet wurde, und das noch merkliche antiseptische Wirkung besaß, indem es bei 7,5 % pilzfrei machte. Auch hierfür geben die Batemanischen Untersuchungen Aufklärung; vermutlich waren trotz dieser gründlicheren Reinigung noch immer saure und basische Stoffe im Öl zurückgeblieben.

Namentlich die Teerbasen werden wegen ihrer geringen Flüchtigkeit und wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Wasser gut geeignet sein, lang nachhaltende antiseptische Wirkung hervorzurufen. Die eingehendere Untersuchung dieser Körpergruppe vom Standpunkt der Giftwirkung dürfte sich daher sehr empfehlen.

Faßt man alle diese Tatsachen zusammen, so ist die Erkenntnis nicht abzuweisen, daß die Schutzwirkung der Teeröle auf der antiseptischen Wirkung der darin enthaltenen wasserlöslichen Bestandteile, namentlich hochsiedender Phenole und Basen, nicht aber auf der wasserunlöslicher öliger Bestandteile beruhen müsse; voraussichtlich wird man diesem Satze fundamentale Bedeutung für die Imprägniertechnik zuschreiben müssen. Trotzdem aber könnte man die indifferenten Öle in den Teerölen nicht entbehren, denn sie sind, wie wir nun sehen, zur vollen Wirkung ebenso unerlässlich. Ihr Hauptwert liegt vor allem darin, daß sie als Reservoir für die giftigen Ölanteile wirken, überdies ist ihre wasserabhaltende Wirkung von besonderem Wert. Wenn auch die Zufuhr von Wasser notwendig ist, um die Wirkung der wasserlöslichen Körper überhaupt erst einzuleiten und möglich zu machen, ist es anderseits wieder wichtig, daß nicht übermäßig viel Wasser in kurzer Zeit dem Holze zugeführt wird.

Wie man sieht, hängt eine Menge wichtiger Fragen der Imprägniertechnik mit dem Problem der Wasserlöslichkeit von Teerölbestandteilen zusammen. Bateman erwähnt, daß weitere, umfassendere Untersuchungen in dieser Richtung im Forest Products Laboratory eingeleitet worden sind. Man hat hierbei namentlich auch die Frage im Auge, wie lange es währen könnte, bevor unter bestimmten Verhältnissen die wasserlöslichen Anteile bestimmter Öle gänzlich ausgewaschen werden. Hiermit wäre also gleichsam die zeitliche Begrenzung der Wirkung des Antiseptikums, die vermutliche Lebensdauer des dem Holze einverleibten Teeröles gegeben. Es soll dabei versucht werden, das Anhalten der antiseptischen Wirkung auf eine solche Zeitspanne zu erzielen, wie sie sich aus dem Unbrauchbarwerden (beispielsweise der Schwellen) durch die unvermeidliche mechanische Abnutzung ergibt.

[A. 218.]

5) Dr. Bub-Bodmar u. Tilger: „Die Konservierung d. Holzes in Theorie u. Praxis“. Berlin 1922, S. 764.

6) „Zur Frage der Holzkonservierung“. Chem. Ztg. 1909, S. 701.

7) „Recent tests of creos. wood poles“. Procédés les plus nouveaux de conserv. des poteaux en bois. Paris 1910.

8) Nach: C. J. Humphrey u. Ruth M. Fleming in Bulletin 227, 34 [1915] des Forest Service, Madison.

Neue Quarzapparaturen.

Von Ing.-Chem. P. L. PFANNENSCHEIDT, Jena.

(Eingeg. 28.10. 1923.)

Auf der diesjährigen Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Jena hatte die Firma Carl Zeiss in ihren Räumen eine Kesseler-Schwefelsäurekonzentration zur Besichtigung gestellt.

Dieser Apparat (Fig. 1) war aus Quarzplatten von $1000 \times 500 \times 25$ mm so zusammengebaut, daß alle mit der Säure in Berührung kommenden Teile nur aus diesem Material hergestellt waren. Die Platten waren untereinander durch einen säurefesten Kitt der Stellawerke, der sich seit Jahren für solche Zwecke bewährt hat, abgedichtet, und das Ganze durch Zugstangen zusammengehalten. Die Vorteile eines solchen Apparates sind die des Quarzglases, d. h. er wird von der Säure überhaupt nicht angegriffen, er ist gegen Temperaturwechsel unempfindlich und daher so gut wie unzerstörbar. Da die Wandungen untereinander absolut dicht halten, fällt der bei älteren Konstruktionen notwendige und heute recht kostbare Bleimantel fort, und sie sind nur der Wärmehaltung wegen im Abstand von 200 mm von einem leichten Eisenmantel umgeben. Der Eisenmantel selbst ist gegen die Quarzplatten gut abgedichtet, so daß die in dem Zwischenraum befindliche Luft stagniert und dadurch als Isolator wirkt. Es ist hieraus ersichtlich, daß ein solcher Apparat sich billiger bauen läßt als die bisherigen, aus Volvic-Lava oder säurefestem Steinzeug gebauten. Nicht zu unterschätzen ist auch, daß er sich innerhalb dreier Tage aufstellen läßt, während man früher drei Wochen gut dafür bedurfte.

Eine weitere Neuerung auf dem Gebiete der Quarzglasverarbeitung zeigt Fig. 2, eine Salzsäureleitung. Die bisher bekannten und allgemein verwendeten Salzsäureleitungen entsprechen meiner Ansicht nach nicht den an sie gestellten Anforderungen. Ihre Mängel sind folgende:

1. sie sind schwer zu dichten;
2. ihr kreisförmiger Querschnitt bietet nur eine geringe Kühl-oberfläche;
3. da sie an einem Ende in den Aufbau des Sulfatofens und am anderen in den Waschturm fest eingebaut sind, werden selbst starkwandige Rohre durch die inneren Bewegungen des im Betrieb befindlichen Ofens leicht zerbrochen;
4. bei eintretenden Reparaturen muß stets ein Stück Mauerwerk abgebrochen werden, um sie abmontieren zu können, u. a. m.

Ich habe der Leitung die Form eines flachen Kastens von $1000 \times 800 \times 150$ mm gegeben. Dadurch gewinne ich, den kreisförmigen Rohren gegenüber, etwa 40 % an Kühlfläche. Die beiden Querseiten sind zu Ein- oder Auslaufmuffen ausgebildet, so daß man vermittelst dieser die Kästen untereinander verbinden kann. Ein Rücklaufen oder Ansammeln der Säure in den einzelnen Rohrabschnitten (das bei runden, horizontal liegenden Leitungen an den Kittstellen nicht zu vermeiden ist, und dadurch gerade zu Leckagen führt) ist dadurch verhindert, daß der Auslauf des einen Kastens 20 mm über dem Einlauf des nächsten Kastens gelegt ist, so daß sich kondensierende Säure nur immer als Film darauf halten kann. Die einzelnen Säurekästen haben an ihrer Oberseite eine große Öffnung, welche nur durch einen lose aufliegenden, in einem Falz ruhenden Deckel verschlossen ist. Die Dichtung erfolgt durch in den Falz geschütteten losen Sand.

Die Dichtung der Muffen untereinander wird durch Umwicklung mit Asbestschnur besorgt.

Seitlich und um den Boden herum sind die Stoßstellen zweier Kästen von Asbestplatten umhüllt, welche durch vorgelegte eiserne Platten in ihrer Lage gehalten werden. Der dadurch entstehende Hohlraum ist ebenfalls mit Sand gefüllt gedacht. Die um die Muffen gewickelte Asbestschnur soll nur den Sand vom Hineinlaufen in die Leitungskästen verhindern. Da die ganze Apparatur, wenn auch nicht gerade unter Vakuum, so doch sicher nicht unter Überdruck steht, so muß eine derartige leichte Dichtung genügen.

Die größte Gefahr für die Lebensdauer aller Salzsäureleitungen liegt bekanntlich in den unkontrollierbaren inneren Bewegungen der im Betrieb befindlichen Sulfatöfen, wenn, wie es heute allgemein üblich ist, die ersten auf der einen Seite in den Aufsatz des Sulfatofens und auf der anderen in den ersten Waschturm (also auf beiden Seiten) fest eingebaut sind. Mag eine Leitung noch so stark und noch so gut gelagert sein, die, namentlich bei langen Strängen entstehenden großen Hebelwirkungen brechen sie schließlich doch entzwei.

Seit Jahren habe ich mich schon bemüht, diesem Übelstande abzuhelfen, und ich glaube es dadurch erreicht zu haben, daß ich die