

ratorium in Madison ergaben, daß Fluornatrium etwa zweimal so kräftig auf den in Nordamerika in den Gruben sehr häufig vorkommenden Holzzerstörer *Fomes annosus* (*Trametes radiciperda*) wirkt wie Zinkchlorid und ungefähr fünfmal so stark gegen *Fomes pinicola*, einen der gefährlichsten nordamerikanischen Holzfäulnispilze. Ausgehend von dieser nur zweimal so kräftigen Wirkung gegen den erstgenannten Pilz ergibt sich dann bei Annahme eines doppelt so hohen Preises für das Fluorid kein besonderer Vorteil aus seiner Verwendung. Es läßt sich hier schwer beurteilen, ob das erwähnte Versuchsergebnis allein ausreichen könnte, um darauf die ablehnende Haltung der Interessentenkreise zu gründen. Die Giftigkeit gegen den Holzpilz wurde auf künstlichem Nährboden ermittelt, und es ist nicht sichergestellt, ob sich bei zubereitetem Holze das gleiche Verhältnis der Wirkungen ergeben würde. Man wartet Erfahrungen ab, die sich über einen längeren Zeitraum erstrecken. Wahrscheinlich hätte man auch dort weit günstigere Erfolge zu verzeichnen, wenn man sich schon früher entschlossen hätte, Mittel zu benutzen, in denen die Fluoridwirkung durch Hinzufügen von aromatischen Nitroderivaten wesentlich verstärkt wurde, wie dies beispielsweise bei Basilit und verwandten Stoffen der Fall ist.

Gegen die verschiedenen Spezialschutzmittel ist man auch heute in Nordamerika im allgemeinen ziemlich zurückhaltend und findet, daß die meisten derselben in der Wirkung gegen Teeröl und Zinkchlorid zurückstehen. Jedenfalls darf man bei der Einschätzung dieser Meinungen nicht außer acht lassen, daß europäische Erfahrungen gewiß nicht einfach auf die amerikanische Praxis übertragen werden dürfen. Eine Reihe ganz anderer Holzarten, andere Holzzerstörer und auch wesentlich andere klimatische Verhältnisse können sehr leicht ganz erheblich andere Ergebnisse liefern wie in Mitteleuropa.

Nun wäre noch einiges über die nordamerikanischen Imprägnierverfahren zu sagen, mittels derer die früher genannten Schutzstoffe den Hölzern zugeführt werden.

Wichtig ist die Behandlung, die das Holz vor der eigentlichen Imprägnierung erfährt. Dank verschiedener systematischer Untersuchungen hat man den Wert einer richtigen *Vorbehandlung des Holzes* in Amerika erkannt. Eine gute Imprägnierung läßt sich nur mit gut ausgetrockneten Hölzern vornehmen, nasses Holz gibt mangelhafte Durchtränkung. Die einfachste und billigste Art der Austrocknung ist die Lufttrocknung im Stapel. Die rasche Trocknung wird möglich gemacht durch rechtzeitig vorgenommenes Entrinden und sorgfältige Entbastung. Lassen sich die Hölzer ohne Gefahr einer Pilzinfektion länger lagern, so wird die Trocknung während eines Jahres empfohlen. Ist dies nicht möglich, so soll sie doch wenigstens 3—6 Monate dauern. Soweit als möglich sollte die Bearbeitung des Holzes vor der Tränkung erfolgen, damit die Schnittflächen und angearbeiteten Stellen durch Tränkung geschützt werden.

Das am häufigsten verwendete Imprägnierverfahren ist das Kesseldruckverfahren, das sowohl für die ölige Imprägnierung wie auch für die Chlorzinktränkung benutzt wird. Wo Hölzer unter sehr ungünstigen Verhältnissen eingestellt werden, unterwirft man sie auch heute noch der Volltränkung mit Kreosotöl (nach Bøthell), wobei Aufnahmen von 160—250 kg/cbm eingehalten werden, allenfalls nach Erfordernis noch darüber hinaus. Man arbeitet zumeist mit einem Überdruck von 8,5—12 Atm. Oft bedient man sich aber der Spartränkung nach Art des Rüpingverfahrens, wobei man mit dem Druck je nach der Holzart bis zu 14 Atm. geht. Die mittleren Aufnahmen bewegen sich hierbei zwischen 80 und 160 kg/cbm. Die Temperatur des Öles wird zwischen 77 und 94° gehalten, zumeist beträgt sie 82°.

Die Kesselimprägnierung mit Zinkchlorid wird als Volltränkung nach dem Burnettprozeß ausgeführt; man regelt die Aufnahme derart, daß etwa 8 kg festes Zinkchlorid für 1 cbm Holz aufgenommen werden. Hat man leichter durchtränkbares Holz zu imprägnieren, so verwendet man eine 2%ige Zinkchloridlösung, bei schwerer durchtränkbarer erhöht man die Konzentration bis zu 5%. Darüber hinaus soll nicht gegangen werden, weil das Holz angegriffen wird. Die Temperatur der Tränkungslösung beträgt etwa 65°, sie soll 93° nicht übersteigen.

Ziemlich häufig werden auch die Opentankverfahren (Ohne-Druck-Verfahren) angewendet, namentlich dort, wo es sich um die Tränkung von nicht allzu großen Mengen in entlegenen Gegenden handelt. Die Anlagekosten sind weit geringer als bei den Kesselverfahren. Zumeist wird hierbei nur das Stammende getränkt. Am wirksamsten ist das Doppeltrög- (Double-Tank-) Verfahren, bei dem unter günstigen Verhältnissen — bei leicht durchtränkbarer Hölzern — Stoffaufnahmen erzielt werden, die an jene der Kesseltränkung heranreichen. Das Teeröl im heißen Bade hat eine Temperatur von 88—93°; für die Trögschickung sind Teeröle vorzuziehen, die nur geringe Mengen niedrig siedender Bestandteile enthalten. Das kalte Bad hat eine Temperatur von etwa 38°, um das Öl hinreichend flüssig zu erhalten. Auch Zinkchlorid wird beim Doppeltrögverfahren angewendet, die Konzentration der Lauge beträgt dann gegen 5%.

Bei leicht durchtränkbarer Hölzern genügt es, die Hölzer im heißen Bade 2—3 Stunden und dann etwa ebensolange im kalten zu belassen. Nach Bedarf wird die Tränkungsdauer verlängert. Bei Zinkchlorid wird eine Aufnahme von 8 kg/cbm angestrebt.

Falls die gewöhnliche Trögtränkung angewendet wird, arbeitet man bei Quecksilberchlorid mit einer Konzentration von 1%, bei Chlorzink von 5%, bei Fluornatrium von 3,5%. Für die Dauer der Tränkung gilt als Faustregel, daß man für jeden Zoll des Holzdurchmessers einen Tag rechnet und dann noch einen Tag dazuschlägt. Im allgemeinen begnügt man sich mit einer Tränkungstiefe bis zu etwa 6 mm.

Unter Umständen wird nur eine ganz mäßige Verlängerung der Lebensdauer der Hölzer um 1—3 Jahre angestrebt; dann benutzt man den Tauchprozeß mit Teeröl oder Carbolineum. Das Ölbad wird auf etwa 93° gebracht; die Hölzer, die vollkommen lufttrocken sein müssen, werden auf 5—15 Minuten ins heiße Bad getaucht und dann abtropfen gelassen. Der Ölverbrauch beläuft sich auf etwa 0,5—0,7 l für 1 qm Holzoberfläche, die Eindringungstiefe beträgt zumeist 2 mm. Der Kostenaufwand hierfür, der gering ist, macht sich zumeist gerade bezahlt.

Eine ähnliche mäßige Verlängerung der Gebrauchsdauer läßt sich auch durch Anstriche mit Kreosotöl oder anderen stark antiseptischen öligen Flüssigkeiten erreichen. Es sollten wenigstens 2 Anstriche mit heißem Öl aufgetragen werden. Der Ölverbrauch beträgt hierbei etwa 0,5 Liter für 1 qm Holzoberfläche. [A. 34.]

## Notiz über das Verhalten der chilenischen Kohlen bei der Tieftemperaturverkokung.

### Vorläufige Mitteilung.

Von Dr. PAUL KRASSA.

Laboratorium für industrielle Chemie der Universität Santiago (Chile).

(Eingeg. 18./12. 1924.)

Chile besitzt unter den Staaten Südamerikas wohl die bedeutendsten Kohlenlager. Dieselben erstrecken sich längs der Küste des Stillen Ozeans, in der Hauptsache südlich des 36. Breitengrades; doch sind auch weiter

nördlich vereinzelte Vorkommen bekannt. — Die derzeit ausgebeuteten Lager befinden sich in den Provinzen Concepción, Arauco und Valdivia. Die Produktion der Kohlen betrug im Jahre 1923 1 178 789 t, während der Verbrauch des Landes etwa doppelt so groß ist. Die fehlende Menge wird in der Hauptsache durch Import von Petroleum gedeckt, welches speziell in der Salpeterindustrie die einheimische Kohle fast vollständig verdrängt hat. Die Ursache hierfür ist die große Entfernung, welche die Produktionsstätten der Kohle von den Salpetergebieten trennt, und der schwierige Transport, bedingt durch den Mangel an Häfen, sowie die äußerst primitiven Lade- und Entladeeinrichtungen. Dazu kommt, daß mit der chilenischen Kohle in den gebräuchlichen

wertiger Eisenerze die Erzeugung von Roheisen im Lande nahelegen würden.

Die angeführten Umstände ließen hiergegen eine Verwertung der Kohle durch Verkokung bei tiefer Temperatur als aussichtsreich erscheinen, und insbesondere ließ der hohe Gehalt an flüchtigen Bestandteilen gute Ausbeuten an Urteer erwarten. Die Versuche, über die im folgenden berichtet wird, haben diese Annahme bestätigt; es hat sich dabei ergeben, daß der gewonnene Urteer dunkelbraun bis schwarz gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, daß die Kohle also in diesem Verhalten wieder den Braunkohlen entspricht. Der hohe Gehalt des Urteers an festen Paraffinen ist wirtschaftlich ein Nachteil, da der Paraffinverbrauch des Landes nur

Tabelle 1.

Bezeichnung der Kohle	Asche	Koks	Kohlenstoff	Wassergehalt	Flüchtige Bestandteile	Gesamt Schwefel	Stickstoff
Lirquen . . . . .	10,20	55,05	44,85	15,54	29,41	1,54	1,13
Penco . . . . .	21,65	60,57	38,92	10,78	28,65	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Plegaria (veta alta) . .	16,93	60,50	43,57	1,82	37,68	3,00	1,00
Curanilahue (veta alta)	13,86	59,76	45,90	1,83	38,41	1,75	1,19
Curanilahue (veta doble)	23,50	64,00	40,50	1,90	34,10	4,80	1,10
Lota (Pique Grande Carlos) . . . . .	6,58	53,27	46,69	2,16	44,57	4,70	1,20

Feuerungen relativ schlechte Ergebnisse erzielt werden, weil die Kohle sehr reich an flüchtigen Bestandteilen ist. Sie stammt aus dem Tertiär (Oligocän, Myocän) und wäre demnach als Braunkohle zu bezeichnen. Damit in Übereinstimmung sind auch ihre schwarzbraune Farbe und ihr Strich. Die Kohle unterscheidet sich aber außerordentlich von der europäischen und insbesondere von den erdigen deutschen Braunkohlen.

gering ist; indessen ist dieser Umstand deshalb nicht so wichtig, weil der Teer bei Temperatur von über 30° bereits dünnflüssig wird.

Die Destillationen, deren Resultate in Tabelle 2 vereinigt sind, wurden in der Aluminium-Schmelretorte mit je 200 g Kohlen ausgeführt. Im Laufe einer Stunde wurde die Temperatur auf etwa 530° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis keine sichtbare Gasentwicklung mehr stattfand. Die Versuche wurden ohne Einleitung von Wasserdampf ausgeführt, da

Tabelle 2.

Bezeichnung der Kohle	Halbkoks		Gase gemessen 1/100 g Kohle	Benzine im Gas %	Destillation des Teer-Wassergemisches m/Xylol					
	Ausbeute %	Beschaffenheit			Teer und Wasser %	Wasser Gew. %	Reinteer Gew. %	Leichtölfraktion ccm/100 g Kohle	2. Fraktion 160—330° ccm/100 g Kohle	Destillationsrückstand Gew. %
Lirquen . . . . .	62,2	pulverförmig	—	—	30,4	22,0	8,4	—	—	—
Penco . . . . .	64,3	"	—	0,4	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>	9,0	—	—	—
Plegaria (veta alta) . .	69,5	"	7,0	—	24,0	8,4	15,7	2,5	5,6	7,8
Curanilahue (veta alta) .	71,0	gut gesintert	9,0	—	22,0	9,1	12,9	1,4	7,5	6,0
Curanilahue (veta doble).	70,5	wenig gesintert	9,0	0,24	21,9	7,3	14,6	2,3	4,8	7,7
Lota (Pique Grande Carlos)	65,0	gut gebacken	9,5	0,67	26,3	8,0	18,3	2,5	6,1	9,9
Sramana (veta alta) . . .	69,0	pulverförmig	—	—	23,9	8,4	15,5	4,2	6,7	7,6
Armara (Manta doble) . .	61,9	"	—	0,3	29,0	9,4	19,7	2,3	8,1	10,0
Schwager Nr. 2 . . . . .	70,0	gesintert	—	—	22,9	10,0	12,9	2,0	—	—
Schwager Nr. 3 . . . . .	67,3	gut gesintert	9,5	—	24,3	7,1	17,2	2,1	6,0	10,0
Lebu (veta alta-Pique Anita)	67,8	"	9,3	0,3	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>	16,2	1,4	5,7	8,9
Lebu (veta chica-Pique Anita) . . . . .	69,0	gesintert	—	—	24,0	8,8	15,2	2,4	6,6	7,4
Buen Retiro (Veta Nr. 1) .	63,9	ut gesintert	9,4	—	27,4	7,7	19,7	1,4	8,0	10,4
Buen Retiro (Veta Nr. 2) .	64,8	"	10,7	0,6	26,4	7,4	19,0	2,0	5,1	12,1
Cerro Alto . . . . .	66,8	kaum gesintert	6,9	—	26,3	9,0	17,3	1,0	6,5	8,6

<sup>1)</sup> Nicht bestimmt, da Kühlwasser in die Vorlage eingetreten.

In der Tabelle 1 sind die Resultate der Verkokungsanalysen einiger Proben wiedergegeben. Während die an erster und zweiter Stelle angeführten Kohlen über 10 % Feuchtigkeit enthalten und einen pulverigen Koks-rückstand ergeben, zeigen die weiteren Muster Zusammensetzungen, die sich denen der langflammigen Fettkohle nähern. Wie diese geben sie auch einen gut backenden Koks, aber derselbe ist nicht hart genug, um als Hüttenkoks dienen zu können.

Diese letztere Eigenschaft ist auch die Ursache, weshalb an Verkokung der Kohle nicht gedacht werden konnte, obwohl die stark entwickelte Kupferindustrie des Landes Koks benötigt und obwohl große Lager sehr hoch-

Vorversuche ergeben hatten, daß der Einfluß desselben nur gering ist. Die Destillationsprodukte wurden in einer mit Wasser gekühlten Glasvorlage aufgefangen. An diese war noch ein Liebigkühler angeschlossen, um eventuell mit den Gasen mitgerissene flüchtige Anteile zurückzuhalten. Die Gase wurden in einen Gasometer geleitet, und ihre Menge auf Grund der verdrängten Wassermenge berechnet. Bei einigen Versuchen wurde vor dem Gasometer ein Rohr mit aktiver Kohle vorgeschaltet, um die Gasbenzine zu absorbieren, deren Menge aus der Gewichtszunahme des Rohres berechnet wurde. Die Trennung dieser Benzine von der aktiven Kohle durch Destillation war wegen ihrer geringen Menge nicht möglich, doch haben spätere Versuche im Drehofen, bei welchen die absorbierte Benzinmenge nach dem Abtreiben mit Wasserdampf ge-

wichtsmäßig bestimmt wurde, die Richtigkeit der gefundenen Werte bestätigt.

Die in der Vorlage kondensierten, flüchtigen Bestandteile (Wasser und Teer) wurden zwecks Bestimmung des Wassergehaltes mit Xylol abdestilliert, auch hierbei wurde auf gute Kühlung der Vorlage geachtet, um Verluste zu vermeiden. Es ergab sich dabei, wenn die Destillate bis zu 160° besonders aufgefangen wurden, ein Überschuß über die zugesetzte Xylolmenge. — Dieser Überschuß wurde als Leichtölfraction in Rechnung gestellt. Die Destillation wurde dann bis 330° weitergeführt und die Menge der so erhaltenen zweiten Fraktion gemessen. In der Tabelle ist die Menge ebenso wie die der ersten Fraktion in ccm pro 100 g Kohle angegeben. Es ist dies zu beachten, wenn man diese Zahlen zu dem ebenfalls angegebenen Rückstand im Destillationskolben hinzuzählt und die Summe mit dem Gewicht der erhaltenen Teere vergleicht. Es zeigt sich dann, daß bei der Destillation kein nennenswerter Verlust eintrat, was die Richtigkeit der erhaltenen Daten bestätigt.

Von den Resultaten der Versuche sei hervorgehoben, daß sich wieder die zwei zuerst angeführten Kohlen von den späteren wesentlich unterscheiden. Sie geben einen pulverigen Halbkoks und eine Ausbeute an reinem Teer, welche 10 % nicht erreicht. Aber auch die weiteren Muster zeigen unter sich beträchtliche Unterschiede, und zwar auch dann, wenn sie aus verschiedenen Stellen derselben Grube stammen. Der erhaltene Halbkoks ist mehr oder weniger gesintert bis auf vereinzelte Fälle, bei welchen er pulverförmig geblieben ist. Die Teerausbeuten übersteigen stets 12 % und erreichen in einzelnen Fällen 20 % des Kohlengewichtes. Bei der Destillation des Teers wurden bis zu 2½ % des Kohlengewichtes als Leichtölfraction erhalten. Hierbei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß die praktisch erzielbaren Resultate hinter denen der Laboratoriumsversuche zurückbleiben dürften. Auffallend hoch sind die Rückstände der Destillation des Teers. Der Grund hierfür ist wohl hauptsächlich in der Form des Destillationskolbens zu suchen, der sein Abgangsrohr sehr hoch über dem Boden des Kolbens besitzt, so daß im Halse, auch bei guter Isolation, zu viel Kondensationen eintreten. Zum Teil ist daran aber der hohe Paraffingehalt schuld, der es mit sich bringt, daß auch die zwischen 160° und 330° siedende Fraktion bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen zeigt. Es ergibt sich somit, daß die chilenische Kohle bei richtiger Auswahl der Sorten für die Destillation bei tiefer Temperatur ganz besonders gut geeignet ist. Die Versuche werden in größerem Maßstabe im Laboratoriums-Drehrohrföfen fortgesetzt.

[A. 275.]

## Zur Wasserbestimmung in Fetten und anderen Stoffen.

Von Dr. W. NORMANN.

(Eingeg. 18./1. 1925.)

In der Z. d. d. Öl- und Fettind. vom 14. 8. 1924 werden die von der italienischen Kommission vorgeschlagenen analytischen Einheitsmethoden für die Öl- und Fettindustrie mitgeteilt mit der Bitte an die Fachgenossen, darauf bezügliche Anregungen oder kritische Bemerkungen an gleicher Stelle zu veröffentlichen. Zu der dort vorgeschlagenen Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen und Fetten möchte ich einiges ausführen, bringe meine Ausführungen aber in dieser Zeitschrift, weil ich glaube, daß die zu besprechende Methode weit über das Sondergebiet der Öle und Fette hinaus Interesse bietet.

Die italienische Kommission erklärt die Wasserbestimmung in Ölen und Fetten als eine der allerschwierigsten Untersuchungen, weil flüchtige Fettsäuren leicht mit den Wasserdämpfen verlorengehen, die ungesättigten dagegen

an der Luft leicht oxydieren. Dementsprechend wird eine verhältnismäßig recht umständliche Bestimmungsmethode vorgeschlagen und am Schluß kurz gesagt: „Die Xylolmethode ist besonders für Mineralöle geeignet“. Hiermit wird diese bekannte Methode für Öle und Fette abgelehnt und auf Mineralöle beschränkt. Die Gründe für diese Beschränkung der Xylolmethode sind nicht mitgeteilt; sie ist mir für Öle und Fette völlig unverständlich. Ich habe den Eindruck, daß der Wert dieser Methode nicht an allen Stellen richtig erkannt wird, und daß insbesondere die vor zwei Jahren aufgetauchte neue Ausführungsform, die das Verfahren nicht nur für Öle und Fette aller Art, sondern darüber hinaus für einen außerordentlich weiten Anwendungsbereich befähigt, noch ungenügend bekanntgeworden ist. Es ist darum wohl angebracht, noch einmal ausführlich auf dieses Verfahren einzugehen.

Die Ausführung der ursprünglichen Methode: Lösen des Fettes in Xylol, Abdestillieren eines Teiles des Xylols und Auffangen des Destillats in einem graduierten Zylinder, in welchem sich das mitabdestillierte Wasser unten absetzt, setze ich als bekannt voraus<sup>1)</sup>.

Die ausführlichste Untersuchung über die Xylolmethode, welche ich finden kann, ist die von Schläpfer<sup>2)</sup>. Schläpfer stellte an einem umfangreichen Untersuchungsmaterial an festen und flüssigen Brennstoffen die Zuverlässigkeit der Methode fest und macht auf drei Punkte aufmerksam, die bei der Bestimmung in der bisherigen Form beachtet werden müssen, um gute Ergebnisse zu erreichen. Es sind das 1. Fehler des Meßrohres, dessen Einteilung sorgfältig nachgeprüft werden muß, sowie 2. eine Meniskuskorrektur und 3. eine Verlustkorrektur.

Dieser älteren Ausführungsform steht die neuere gegenüber, die unabhängig voneinander Liese und der Verfasser fanden, und die zuerst von Liese<sup>3)</sup> veröffentlicht, sodann vom Verfasser<sup>4)</sup> zugleich mit einer Erweiterung der Methode beschrieben wurde. Die einfache Apparatur des Verfassers stimmt mit der von Liese in der Chem.-Ztg. abgebildeten grundsätzlich überein, nur ziehe ich etwas abweichende Maßverhältnisse vor, wie aus der nebenstehenden Zeichnung in etwa ½ nat. Größe ohne weitere Beschreibung verständlich sein dürfte<sup>5)</sup>.

Zum Niederschlagen der Lösungsmitteldämpfe dient am besten ein Einhängenkühler, wie man ihn sich aus einem Reagensglas allenfalls selbst herstellen kann. Einige Aufblasungen oben und unten verhindern das Ankleben des Kühlers an der Mantelwand. Unten wird der Kühler zu einer Spitze ausgezogen, etwa wie ein zugespitzter Bleistift. Die Spitze bewirkt ein Abtropfen des kondensierenden Wassers in sehr kleinen Tröpfchen, die sich leichter im Meßrohr zu Grunde bewegen als größere. Letztere legen sich zuweilen, z. B. bei zu heftigem Anfangsdestillieren, oben auf den Meßrohreingang und fallen dann nicht nach unten. Es ist aus diesem Grunde auch zweckmäßig, das Meßrohr nicht enger als 6–7 mm Durchmesser im Lichten herzustellen. Nicht notwendig, aber zweckmäßig ist es, wenn man viele Bestimmungen hintereinander auszuführen hat, nach Lieses Vorschlag unten am Meßrohr ein Abblähnhchen anzubringen, so daß nach Abbläse des Wassers der Apparat für den nächsten Versuch ohne weiteres wieder bereit ist. Zur Reinigung des Meßrohres ziehe ich gegenüber dem von Schläpfer<sup>6)</sup> empfohlenen das folgende einfache Verfahren vor. Der Apparat wird bis zum Überlaufrohr mit Chromschwefelsäuremischung oder auch mit heißer

<sup>1)</sup> Siehe Holde, Unters. d. Kohlenw. 1918, S. 104.

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 27, 52 [1914].

<sup>3)</sup> Ch.-Ztg. 47, 438 [1923].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 37, 519 [1924].

<sup>5)</sup> Vgl. Liesel. c.

<sup>6)</sup> l. c.