

rückstände als Holzteerpech zu bezeichnen, wobei ebenfalls die nähere Angabe, ob Laub- oder Nadelholz das Ausgangsprodukt war, wichtig ist. Es ist hierbei üblich, die im Fabrikbetrieb bis etwa 130° übergehenden Destillate als leichtes, die bei höheren Temperaturen übergehenden Destillate als schweres Holzteeröl zu kennzeichnen. Es wäre sehr erwünscht, wenn die Bezeichnung „Holzöle“, die heute noch in den modernsten Spezialwerken (z. B. Bunbury-Elsner, Die trockene Destillation des Holzes, Berlin 1925) an Stelle der richtigeren Bezeichnung Holzteeröle gebraucht wird, völlig aus der Literatur verschwände. Der Name „Holzöl“ bezeichnet ein trocknendes Öl, das nicht durch Verkohlung eines Holzes, sondern durch Auspressen der ölhaltigen Samen des Ölfirnissaumes gewonnen wird, das sogenannte chinesische oder japanische Holzöl (auch Tungöl genannt); nur für dieses Öl sollte der Ausdruck Holzöl in Zukunft gebraucht werden.

Zu den Holzteerölen gehört auch das bei der Destillation des Rohholzgeistes erhaltene sogenannte Holzgeistöl, das etwa zwischen 70 und 230° siedet und auch oft ungenau als Holzöl bezeichnet wird.

Als Kreosotöle werden kreosothaltige schwere Laubholzteer-Destillate bezeichnet, die das Ausgangsmaterial für die Herstellung des Buchenholzkreosots bilden. Bedauerlicherweise ist es üblich geworden, bei dem Namen Kreosotöl (ebenso wie bei „Kreosot“) vorwiegend an Steinkohlenteer-Kreosotöl zu denken, zumal da das in großen Mengen als Imprägnierungsmittel verwandte Steinkohlenteer-Kreosotöl auch in ausländischen Fachzeitschriften meist Kreosotöl genannt wird<sup>2)</sup>. Bei der weitgehenden Verschiedenheit zwischen Laubholzteer- und Steinkohlenteer-Kreosotöl wäre es angebracht, die nicht eindeutige Bezeichnung Kreosotöl oder Kreosot stets durch die Herkunftsangabe zu ergänzen<sup>3)</sup>.

Die aus Nadelholzteer erhaltenen Teeröle können auch als Kienöle bezeichnet werden. Auf dem Gebiet der Nadelholzteeröle herrscht eine fast undurchdringbare Verwirrung, bei der vor allem mit dem Namen Terpentinöl sehr viel Mißbrauch getrieben wird. Wie schon wiederholt<sup>4)</sup> betont worden ist, sollte man das Wort Terpentinöl ausschließlich den aus dem wahren Terpentin durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Destillat vorbehalten, wobei man als Terpentin lediglich den bei Verletzungen aus den Stämmen von Nadelhölzern hervorquellenden Balsam bezeichnen darf. Bei der Verschiedenheit der bei der Verkohlung von Nadelholz angewandten technologischen Verfahren ist es nicht leicht, die verschiedenen Destillate des Nadelholzteers übereinstimmend zu bezeichnen. Vielleicht wäre es am rationellsten, sie als Leicht-, Mittel- und Schwerekienöl zu unterscheiden und sich über die für diese Bezeichnungen maßgebenden Siedegrenzen zu einigen.

Im Anschluß an die obigen Bemerkungen über Holzteer, Holzteeröl und Holzteerpech sei noch kurz auf die Benennung zweier wichtiger Holzdestillationsprodukte verwiesen, des Methanols und des daraus gewinnbaren Formaldehyds. Die schon vor mehreren

Jahren vorgeschlagene wissenschaftliche Benennung Methanol<sup>5)</sup> (statt Methylalkohol) hat immer mehr, auch in der Industrie, Eingang gefunden. Auch im Ausland ist diese — irrtümlichen Verwechslungen von Methanol mit Äthylalkohol besser vorbeugende — Bezeichnung ziemlich durchgedrungen. Formaldehyd wird vielfach, auch in wissenschaftlichen Büchern, noch als „Formol“<sup>6)</sup> oder „Formalin“<sup>7)</sup> bezeichnet. Diese Namen sind unangebracht, da sie nur Warenzeicheneintragungen von Formaldehyd erzeugenden Firmen darstellen. [A. 119.]

## Über die Feuergefährlichkeit hochprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Von G. AGDE und E. ALBERTI.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 19. Mai 1926.)

Bei orientierenden Untersuchungen zur Ermittlung der Ursachen eines Brandes, der wahrscheinlich durch hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd (60 Gewichtsprozent) veranlaßt worden war, sind einige allgemein wichtige Beobachtungen gemacht worden, die hier zwecks Vermeidung von weiteren Schäden an anderen Stellen mitgeteilt werden mögen.

Der Brand war in einem Eisenbahnwagen mit einer Ladung Korbflaschen entstanden, die je 25 l 60gewichtsprozentigen Wasserstoffsuperoxyds enthielten. Das Wasserstoffsuperoxyd hatte einen Stabilisierungszusatz.

Die Literatur weist eine Reihe von Arbeiten über die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd auf. Es ist auch ein Fall angegeben, wo die Benetzung organischer Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd zur Selbstentzündung geführt hat<sup>1)</sup>, dort ist der Fall beschrieben, daß sich ein mit Wasserstoffsuperoxyd getränkter Wundverband selbst entzündet hat.

Sonst sind in der Literatur nur Angaben zu finden über die Zersetzungsursachen von Wasserstoffsuperoxyd. Diese Angaben über die Zersetzungsursachen lassen sich folgendermaßen gruppieren:

Die Zersetzung wird eingeleitet und beschleunigt:

1. Durch Vorhandensein von Schwefelsäure<sup>2)</sup>;
2. durch Vorhandensein von Alkali, das u. a. aus dem Behälterglas herausgelöst worden sein kann<sup>3)</sup>;
3. durch Vorhandensein von großoberflächigen Körpern, namentlich auch Metallen<sup>4)</sup>;
4. durch Berührung mit organischen Körpern<sup>5)</sup>.

Außerdem ist bekannt, daß sich niedrig konzentrierte Lösungen schneller zersetzen als hochkonzentrierte<sup>6)</sup>.

Zur Ermittlung der Ursachen für den vorliegenden Fall wurden eine Reihe von orientierenden Versuchen angestellt. Die Versuche sind so ausgeführt worden, daß im Becherglas (600—800 ccm Inhalt) die brennbare Substanz — das Becherglas ungefähr  $\frac{3}{4}$  gefüllt — mit Wasserstoffsuperoxyd (60 prozentig) aus einer Flasche beträufelt

<sup>5)</sup> Ch.-Ztg. 1923, S. 293.

<sup>6)</sup> Warenzeichen Nr. 11947 (F. 334) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

<sup>7)</sup> Warenzeichen Nr. 69070 (C. 3807) der Chem. Fabrik a. Aktien (vorm. E. Schering), Berlin.

<sup>1)</sup> Charles H. Wall, C. 1898, II, S. 259.

<sup>2)</sup> C. 1898, II, S. 259.

<sup>3)</sup> Pharm. Zentr. H. 47, S. 478; C. 1922, I, S. 1063.

<sup>4)</sup> Eduardo Philippi, C. 1907, S. 1890; E. B. Spear, C. 1908, I, S. 1250; J. M. Kolthoff, C. 1919, IV, S. 1853.

<sup>5)</sup> William Clayton, C. 1917, I, S. 50; Brühl, B. 28, 2854 [1895].

<sup>6)</sup> Pharm. Zentr. H. 48, S. 57—65, 79—84.

<sup>2)</sup> Creosote Oil, Huile de créosote.

<sup>3)</sup> Man könnte auch die Namen Kreosot und Kreosotöl den Holzverkohlungsprodukten vorbehalten und die entsprechen den Steinkohlenteerprodukte als Kresot bzw. Kresotöl bezeichnen, eine Neuprägung, für die unter anderem auch der Umstand spräche, daß Buchenholzkreosot neben Kresolen auch Kreosol enthält, während im Steinkohlenteerkreosot Kreosole, aber kein Kreosol, enthalten sind.

<sup>4)</sup> Z. B. von A. Hesse in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 11, S. 116.

wurde und darauf sich selbst überlassen wurde. Es waren also im unteren Teil geringe Mengen flüssigen Wasserstoffsuperoxyds, während oben die Substanz nur benetzt war. Die Benutzung von Gläsern war notwendig, um die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch andere Behältermaterialien, wie Metall und ähnliches zu vermeiden. Soweit angegeben ist, daß die Versuche bei Temperaturen von 40° ausgeführt worden sind, ist dieses Becherglas in einen Wasserbehälter eingestellt worden, dessen Temperatur genau auf 40° eingestellt worden war. In den meisten Fällen konnte durch Einstecken eines Thermometers in die Substanz die Temperatursteigerung beobachtet werden. In den Fällen, in denen eine erhöhte Temperatur angewandt wurde, ist das Beträufeln erst begonnen worden, nachdem das Thermometer in der Substanz nachwies, daß die Temperatur des Reaktionsmaterials auf 40° gestiegen war.

Korbweidengeflecht, mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen, entzündet sich nicht von selbst. Die Selbstentzündung tritt auch nicht ein, wenn die Temperatur auf 40° erhöht wird. Diese Temperatur von 40° wurde gewählt, weil angenommen werden muß, daß die Temperatur in Südeuropa in den heißen Monaten diese Höhe in geschlossenen, dunkelgestrichenen Eisenbahnwaggons ohne weiteres annimmt. Man mußte weiterhin auf Grund der Literaturangaben annehmen, daß die Zersetzungstemperatur des Wasserstoffsuperoxyds und die Reaktionsbedingungen für eine Selbstentzündung schnell genug erreicht werden, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd auf großoberflächige Körper bringt, wie sie in einem Eisenbahnwaggon sich ansammeln können bzw. als Verpackungsmittel einer Beiladung gleichzeitig vorhanden sein können, z. B. Holzwolle, Papier, Stroh u. dgl. Der Versuch hat hier keine Ergebnisse gezeigt, wohl sah man in einigen Fällen Wasserdampfschwaden entweichen, als Zeichen dafür, daß eine, auch durch das Thermometer nachweisbare Temperaturerhöhung eintritt. Diese Temperaturerhöhung führte jedoch noch nicht zur Selbstentzündung. Diese Feststellung ist wichtig, weil hier das im Wasserstoffsuperoxyd befindliche Stabilisierungsmittel seinen Zweck erfüllt. Anhaltspunkte für die erfolgreiche Fortsetzung der Versuche war die Tatsache, daß ein in einer Schlosserwerkstätte benutzter, fettig-schmutziger Leinenlappen beim Übergießen mit 60 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd bei erhöhter Temperatur (ungefähr 40°) sich selbst entzündete. Diese Tatsache, in Verbindung mit der Kenntnis, daß die Berührung organischer Substanzen mit Superoxyden zu einer Selbstentzündung führen kann, war maßgebend für die folgenden Versuche:

In einer Schlosserwerkstätte gebrauchte Putzwolle entzündete sich mit Wasserstoffsuperoxyd (60 prozentig) ganz außerordentlich schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur (18°). Die hauptsächlichste Verunreinigung dieser Putzwolle schien Öl zu sein, und es wurde deshalb versucht, reine Putzwolle nach einer Tränkung mit Schmieröl, das die Eisenbahnbetriebswerkstätte Darmstadt zu diesem Zwecke überlassen hatte, durch Übergießen mit Wasserstoffsuperoxyd (60 prozentig) zur Entzündung zu bringen. Das gelang nicht, auch mit Öl getränktes Papier entzündete sich nicht, wohl aber ölgetränkte Holzwolle, dagegen ölbenetztes Weidenholz nicht. Da bei dem Abbrennen der gebrauchten Putzwolle bemerkt worden war, daß dabei glühende Teilchen mit großer Geschwindigkeit herausgeschleudert wurden und andererseits aus der Literatur bekannt ist, daß gerade Metallteilchen die Selbstzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ganz besonders beschleunigen, so wurden verschie-

dene Versuche durchgeführt, bei denen die brennbare Substanz mit Eisenfeilspänen vermischt und mit Wasserstoffsuperoxyd (60prozentig) übergossen wurde. Dabei ergab sich, daß Papier, reine Putzwolle, Sägespäne und Holzwolle nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder schnell bei Temperaturen bis 40° Selbstentzündung zeigten und die brennbaren Substanzen mit großer Flamme abbrannten. Diese Versuche wurden außerdem noch mit ölgetränkter Holzwolle und mit reiner ölgetränkter Putzwolle durchgeführt. Es zeigte sich, daß auch hier die Selbstentzündung ohne weiteres eintritt. Für die weiteren Versuche wurde statt Eisenfeilspänen Holzfußbodenkehricht einerseits und ein erdig staubiger Sand andererseits verwendet. Für diese Wahl war maßgebend, daß in Eisenbahnwaggons, Lagern usw. mit hölzernem Fußboden sich solcher Fußbodenabrieb stets in großen Mengen in den Fugen findet, und daß andererseits beim Aufsetzen der Korbflaschen auf unbefestigten Erdboden erdige Bestandteile sich an dem Weidenholz des Korbgeflechtes ansetzen können; ferner, daß sich in den Lagern usw. durch die Fußbekleidung der Verladearbeiter größere Mengen solchen Schmutzes ansammeln können. Die Versuche haben das überraschende Ergebnis gehabt, daß Holzfußbodenkehricht schnell eine Entzündung von Holzwolle, Papier und sogar von Weidenholz bewirkte, der erdige Sand dagegen noch viel schneller zur Entzündung führte als alle anderen Zusätze. Sogar das verhältnismäßig dicke Weidenholz wurde in ganz kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zur Selbstentzündung gebracht.

Es sind außerdem noch einige Beobachtungen über den Temperaturverlauf angestellt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß bei Vorhandensein eines Zersetzungskatalysators im allgemeinen die Temperatur von 30° die Schwelle zu sein scheint, nach deren Überschreitung die Zersetzungsgeschwindigkeit so groß wird, daß dabei eine Selbstentzündung eintritt.

Es war eine weitere Frage, die erwogen werden mußte, ob die bei der Selbstentzündung entwickelte Wärmemenge und Temperatur genügen zur Entzündung größerer und dickerer Hölzer. Zu diesem Zweck wurde ein in der Mitte angekohltes und noch glimmendes Stück Holz (10×10×2 cm) mit Wasserstoffsuperoxyd beträufelt. Es zeigte sich dabei, daß das Holz außerordentlich schnell mit intensiven Stichflammen verbrannte, die ohne weiteres genügen, auch dicke Hölzer, wie sie Waggonbretter darstellen, zur Entzündung zu bringen. Es hat sich bei weiteren Versuchen ergeben, daß es zunächst nur notwendig ist, daß eine ganz kleine Fläche des Holzes verkohlt ist und glimmt, und dann mit Wasserstoffsuperoxyd benetzt wird. Es entsteht dann sofort eine intensive Sauerstoffflamme von sehr hoher Temperatur.

Das für die Allgemeinheit wichtige Ergebnis der Versuche ist demnach die Feststellung, daß hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd bei gleichzeitigem Vorhandensein von Zersetzungskatalysatoren, zu denen vor allem auch Staub und Schmutz zu rechnen sind, organisches Verpackungsmaterial schnell entzündet, und deshalb unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt und befördert werden muß.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet in der Tabelle das „+“-Zeichen, daß Entzündung der Substanz eingetreten ist, während das „-“-Zeichen angibt, daß keine Entzündung beobachtet wurde. In den Fällen, in denen Entzündung eintrat, ist angegeben, nach welcher Zeit — vom Beginn des Beträufelns der Substanz mit Wasserstoffsuper-

## Versuchsergebnisse.

Substanz		ohne Zusatz	Zusatz: Eisenfeilspäne	Zusatz: Fußbodenkehricht	Zusatz: Erdiger Sand
Papier	mit Öl	— 18°			
	ohne Öl	— 18°		+	
Stroh	ohne Öl	— 18°			+
					2 Min. 18°
Putzwolle	mit Öl		+		
			1 Min. 36°		
	ohne Öl	— 18°	+		
			3 Min. 18°		
Leinenlappen	mit Öl	+		+	
		4 Min. 40°		5 Min. 18°	
Sägemehl	mit Öl	— 40°	+		
			20 Min. 40°		
	ohne Öl	— 40°	+		
			10 St. 40°		
Holzwolle	mit Öl	+	+		
		10 St. 40°	2 Min. 35°		
	ohne Öl	— 40°	+	+	+
			6 Min. 40°	5 Min. 18°	2 Min. 18°
Weidenholz	mit Öl	— 40°	+		
			2 Min. 18°		
	ohne Öl	— 40°		+	+
				10 Min. 18°	3 Min. 18°

oxyd (60 Gewichtsprozent) gerechnet — die Entzündung stattfand, und ferner, bei welcher Temperatur der Versuch ausgeführt wurde. [A. 118.]

## Erfahrungen mit dem Chlorgasverfahren in der Wasser- und Abwasserbehandlung.

Von Dr. G. ORNSTEIN, Charlottenburg.

Vortrag in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der Hauptversammlung in Kiel.

(Eingeg. 14. Mai 1926.)

Die Einführung des seit dem Jahre 1912 bestehenden, zuerst in Amerika zu praktischer Ausgestaltung entwickelten Chlorgasverfahrens begann in Deutschland Anfang 1920, nachdem bereits vorher einige Anlagen ohne bleibenden Erfolg errichtet worden waren. Auf die erste im Januar 1920 errichtete Anlage im Wasserwerk Essen folgten bald weitere sowohl für die Behandlung von Trinkwasser als auch für Bade- und Abwasser. Außer dem ursprünglichen Zweck des Verfahrens, dem der Entkeimung, wurden noch weitere nützliche Anwendungen gefunden und ausgebaut, von denen die Vernichtung von Algen in allen Arten Wasser, Geruchsbeseitigung und Fäulnisverhinderung bei Abwasser, Geschmacksverbesserung und Aufhellung der Farbe des Wassers in besonderen Fällen besonders genannt seien.

Die Zuführung des Chlors zu dem zu behandelnden Wasser geschieht fast ausschließlich mit Hilfe eines Nebenwasserstromes. Teils wird mit dessen Hilfe die in der Chlorgasapparatur abgemessene Chlormenge vor Zusatz zu dem Hauptwasserstrom vollständig zur Lösung gebracht und in Form dieser Lösung dem Hauptwasser zugeführt, teils wird das Chlorgas kurz vor Einmündung in den Hauptwasserstrom von dem Nebenwasserstrom zerstäubt und so teils als Lösung, teils in Form kleiner Gasblasen in den Hauptwasserstrom eingeführt.

In verhältnismäßig wenigen Fällen wird das Chlorgas als solches, ohne Benutzung eines Nebenwasser-

stromes in den Hauptwasserstrom eingeführt und zwar durch Hindurchpressen durch poröse Platten, durch Ausströmenlassen unter mit Riefen versehenen kastenartigen Vorrichtungen usw.

In Deutschland sind im Laufe der vergangenen 6 Jahre umfangreiche Erfahrungen mit der Chlorgasanwendung gesammelt worden.

Über die Ergebnisse der ersten Jahre im Vergleich mit früher geübten Desinfektionsverfahren mittels Hypochloriten berichtete Prof. Dr. Bruns, Direktor des Hygienischen Instituts Gelsenkirchen, ausführlich in „Gas und Wasserfach“<sup>1)</sup>, wobei er zu dem Schlusse gelangte, daß er die Einführung des flüssigen Chlors von den von ihm geprüften Verfahren als das bei weitem beste auch in hygienischer Beziehung halte und gleichzeitig mitteilte, daß diese Ansicht von Geheimrat Gärtner, Jena, geteilt werde.

Die Verhältnisse unterscheiden sich in Deutschland insofern von denen in Amerika, wo das Chlorgasverfahren eine besonders große Ausdehnung gefunden hat, als Amerika bei außerordentlich hohem Wasserverbrauch pro Kopf sehr wenig Grundwasser besitzt und fast ausschließlich auf Oberflächenwasser angewiesen ist, während Deutschland bei etwa nur einem Viertel des Verbrauchs pro Kopf reichlich Grundwasser zur Verfügung hat. Obwohl daher in Deutschland die Wasserverhältnisse erheblich günstigere sind, haben trotzdem viele Verwaltungen die Beschaffung von Chlorgasanlagen für nützlich befunden, und die Ergebnisse haben die Anschaffung gerechtfertigt.

Hierzu gehören zahlreiche Wasserwerke, die ihren Wasserbedarf ausschließlich aus Grundwasser decken können, und die während des größten Teils des Jahres ein einwandfreies Wasser besitzen. Trotzdem treten zu gewissen Zeiten des Jahres, vornehmlich in den Hochwasserperioden, Anstiege der Keimzahlen ein, die das Vorhandensein einer stets betriebsbereiten Entkeimungsanlage nicht nur wünschenswert, sondern erforderlich machen. Als Beispiele hierfür seien die Städtischen Wasserwerke Essen, Dresden<sup>2)</sup>, Düsseldorf, Erfurt<sup>3)</sup> usw. genannt. Die Überflutungen von Sickergräben und Sammelbrunnen haben fast stets erhebliche Anstiege in den Keimzahlen zur Folge, die in einem Werke (Wasserwerk Saloppe, Dresden) vor Einführung der Chlorierung oft so stark waren, daß das Wasserwerk abgestellt werden mußte. Seit Einführung der Chlorierung sind solche unwillkürlichen Stilllegungen nie mehr vorgekommen.

Die Zusatzmengen an Chlorgas bewegen sich bei der Trinkwassersterilisation zwischen 0,1 und 0,3 g Chlor pro cbm. In einer Reihe von Fällen wurden sogar mit noch weniger als 0,1 g brauchbare Ergebnisse erzielt, im Wasserwerk Essen sogar mit 0,05 g pro cbm, mit welchem laut Mitteilung des Direktor N e r r e t e r Keimzahlen zwischen 160—415, auf zwischen 0 und 10 erniedrigt wurden.

Für Talsperrenanlagen dienen automatische Chlorgasapparaturen, bei denen mit Hilfe eines in die Wasserleitung eingebauten Venturirohres die jeweils zuzuführende

<sup>1)</sup> „Das Gas- und Wasserfach“ 1922, 45. Heft, vom 11. November, 46. Heft, vom 18. November, 47. Heft, vom 25. November und 48. Heft, vom 2. Dezember. „Die Desinfektion des Trinkwassers in Wasserleitungen mit Chlor von Prof. Hayo Bruns, Gelsenkirchen.

<sup>2)</sup> „Das Gas- und Wasserfach“ 1924, 41. Heft, vom 14. Oktober: „Erfahrung mit der Chlorung von Leitungswasser“ von Direktor Vollmar, Dresden.

<sup>3)</sup> „Das Gas- und Wasserfach“, 14. Heft, vom 3. April 1926, 69. Jahrgang, S. 272. „Chlorgas-Sterilisation von Trinkwasser und seine besondere Bewährung bei Hochwasser“ von R. Schwarzbach, Betriebsleiter des Städt. Wasserwerks Erfurt.