

Durch den Überdruck im Kessel ist die Flüssigkeit in die Schwelle etwa 1 Fuß eingepreßt worden, wegen der schweren Durchtränkbarkeit ist der Zinkchloridgehalt bis dorthin ziemlich gleich hoch geblieben.

Wesentlich anders sieht das spätere Tränkbild aus. Was mit dem Gewaltmittel des Überdruckes in der verhältnismäßig kurzen Zeit seiner Wirkung nicht erreicht werden konnte, ist dann ohne weiteres Zutun im Laufe etwas längerer Zeit von selbst eingetreten. Auch die Diffusion ist vornehmlich in der Längsrichtung vor sich gegangen. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß bei der monatelangen Lagerung nicht nur keine Flüssigkeit zur Erhöhung der Diffusion und des Vordringens des Tränkungsmittels zugeführt wurde, sondern daß die Schwellen im Gegenteil durch die lange Lagerung Flüssigkeit verloren, indem sie austrockneten.

Die ähnlich durchgeführte Untersuchung der Lärchenschwellen ergab ein etwas anderes Bild nach der Tränkung. Diese Schwellen erwiesen sich als leicht durchtränkbar, was ohne weiteres begreiflich wird, wenn man sich erinnert, daß Lärchenholz

einen leichter imprägnierbaren Splint aufweist. Dies spiegelt sich in den Schaulinien der Abb. 2 deutlich

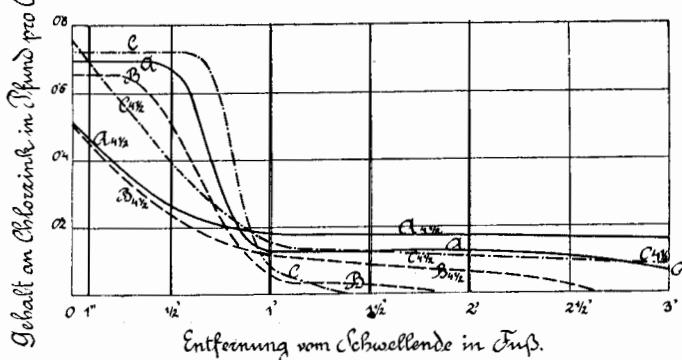


Abb. 2.

Verteilung des Zinkchlorids in Schwellen aus der amer. Lärche.

wieder. Hier ist die Zinkchloridlösung gleich bei der Tränkung bis zum zweiten und dritten Fuß in der Schwelle vorgedrungen.

Die Linie A entspricht der Verteilung des Zinksalzes in der A-Ebene unmittelbar nach der Tränkung, die Linie A $4\frac{1}{2}$  der nach  $4\frac{1}{2}$ monatiger Schwellenlagerung. Im Anfang des ersten Fußabschnittes hat sich der Zinkchloridgehalt durch die Lagerung im Vergleich zum Anfangswerte vermindert, in weiterer Entfernung vom Schwellenende ist er größer geworden als früher. Es hat auch hier während

der Lagerung ein Ausgleich, eine Weiterverbreitung des Zinksalzes durch Diffusion stattgefunden. Ganz ähnlich sehen wir an den Linienpaaren B und B $4\frac{1}{2}$ , wie auch C und C $4\frac{1}{2}$ , wie der Chloridgehalt im ersten Fuß herabsinkt, um sich in größter Entfernung über die ursprüngliche Höhe zu erheben. Da auch hier keine spätere Zufuhr von Zinkchlorid von außen her stattfand und kein weiterer Überdruck eintreten konnte, zeigen auch diese Linien unzweifelhaft, daß die Ursache dieser Stoffverschiebungen nur in Kapillaritätserscheinungen und in der Diffusion liegen kann.

Diese Versuche lehren uns, daß das Tränkbild, das man unmittelbar nach der Imprägnierung erhält, durchaus nicht mit dem identisch ist, das nach längerer Zeit der Lagerung (oder falls der Einbau der Hölzer etwa bald nach der Tränkung erfolgte, im eingebauten Holze) wahrgenommen werden kann.

Will man ein richtiges Bild der Stoffverteilung in Hölzern, die mit wasserlöslichen Mitteln getränkt worden waren, erhalten, so darf man die Hölzer erst nach mehreren Monaten untersuchen.

Die Tatsache, daß eine Ausbreitung von wasserlöslichen Imprägnierungsstoffen im Holze durch Diffusion erfolgen kann, ist von Wichtigkeit für das neue Holzimprägnierungsverfahren der Cobra-Holzimprägnier-Gesellschaft in Bad Kissingen. Bei diesem Verfahren<sup>3)</sup> werden die Imprägnierungsstoffe nicht in Form von Lösungen dem Holze einverlebt, sondern als Pasten, die mit Wasser angemacht werden. Die Cobramprägnierung eignet sich vor allem für hölzerne Leitungsmasten, bei denen man den Holzschutz auf eine etwa 1.1 m breite Zone an der Grenze vom Erdboden und Luft beschränken kann. Der in den Erdboden gestellte Mast, der entweder grün oder lufttrocken der Cobramprägnierung unterworfen werden kann, wird von außen her durch die Bodenfeuchtigkeit und zufließende Tagwässer ständig durchfeuchtet, überdies ist ja ein kleinerer oder größerer Wassergehalt schon von früher vorhanden. Die in die Imprägnierschlitzte eingeführten wasserlöslichen Pilzgifte werden nach und nach gelöst und breiten sich durch Diffusion immer mehr aus und bilden endlich eine geschlossene Imprägnierzone, die die Fäulnis des Holzes erfolgreich abhält.

Die oben bearbeiteten Daten der Untersuchungen von Sherefesse sind ein Beweis für das Auftreten solcher Diffusionserscheinungen in imprägnierten Hölzern. [A. 355.]

<sup>3)</sup> R. Nowotny, „Über Erfahrungen bei der Holzimprägnierung nach dem Cobraverfahren“, Ztschr. angew. Chem. 13 [1926].

## Weiterer Beitrag zur Flußwasserkontrolle.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Hygienisches Institut, Bremen.

(Eingeg. am 1. April 1927.)

Es ist wiederholt die Frage aufgeworfen worden, ob Magnesiumchlorid, wenn es in größerer Menge in die Flüsse abgeleitet wird, wie dies seitens der Kaliindustrie geschieht, im Flusse verbleibt oder daraus, wenigstens zum Teil, wieder verschwindet. Von den organischen Auswurfstoffen wissen wir, daß sie durch biologische Vorgänge zerstört bzw. in ihre einfacheren Bestandteile zerlegt werden. Magnesiumchlorid als anorganisches Salz kann natürlich nicht auf diese Weise abgebaut werden. Eine Frage ist jedoch, inwieweit durch die Entwicklung von Flora und Fauna im Flusse Magnesium gebunden wird. Ferner ist damit zu rechnen, daß

chemische Umsetzungen zwischen Magnesiumchlorid und anderen Salzen im Flusse vor sich gehen. Selbstverständlich kommen nur solche Umsetzungen in Betracht, bei denen sich schwer lösliche oder unlösliche Magnesiumsalze bilden; deren Zahl ist aber unter den natürlichen Verhältnissen beschränkt. So dürfte z. B. eine Phosphatbildung, wenigstens in größerer Menge, ohne weiteres ausscheiden. Ebenso ist eine Hydroxydbildung kaum anzunehmen. Selbst die im Sommer z. B. im Weserwasser durch biologische Vorgänge bedingte regelmäßig auftretende schwach alkalische Reaktion, etwa bis  $P_H = 8,7$ , dürfte zu einer nennenswerten Abscheidung von Magne-

siumhydroxyd kaum Anlaß geben. Auch die Umsetzung zwischen Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat mit Calciumcarbonat muß ausscheiden, da einerseits die Löslichkeit des Calciumcarbonats im Wasser sehr gering ist und andererseits beide Reaktionsprodukte im Wasser leicht löslich sind. Deswegen kommt auch die Umsetzung zwischen Calciumbicarbonat — in der freien Natur erscheint Calciumcarbonat in Lösung stets als Bicarbonat — und Magnesiumchlorid trotz der größeren Löslichkeit des Bicarbonats nicht in Frage.

Bedeutungsvoller sind dagegen Vorgänge, die auf den sogen. Basenaustausch mit den zeolithischen Bodenbestandteilen zurückzuführen sind. Es ist bekannt, daß

entkalkt also den Boden, ein Umstand, der bei Düngungsversuchen mit Magnesiumchlorid sehr zu beachten ist. Der Vorgang ist natürlich nicht auf Magnesium bzw. die alkalischen Erden allein beschränkt, es können sowohl Alkalien als auch Schwermetalle sich am Basenaustausch beteiligen. In der agrikulturchemischen Literatur ist auf diesen für die Landwirtschaft so wichtigen Vorgang, der indes in seiner Auswirkung viel zuwenig beachtet wird, wiederholt hingewiesen.

In nachstehendem seien einige Versuche, die wir nach dieser Richtung hin angestellt haben, mitgeteilt.

Wir haben einmal den Boden mit einer reinen Lösung von Magnesiumchlorid von bekanntem Gehalt über-

Versuchsanordnung	Gehalt der angewandten Lösung an mg		Gefunden in der angewandten Lösung nach d. Behandlung mg		Vom Boden aufgenommen bzw. abgegeben sind somit mg		Auf das Kilo berechnet abgeg. aufgen. mg		Nach Berücksichtigung des blinden Versuchs abgeg. aufgenommen mg	
	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO	MgO
<b>Einmalige Behandlung des Bodens mit Magnesiumchlorid-Lösung</b>										
+ 200 ccm $MgCl_2$ -Lösung . . .	0	83,6	38,0	57,2	38,0	26,4	1520,0	1056,0	1472	1032 entspr. 1434 CaO
<b>25 g Ton (Ziegelton)</b>										
+ 200 ccm dest. Wasser . . .	0	0	1,2	0,6	1,2	0,6	48,0	24,0	—	—
+ 225 ccm $MgCl_2$ -Lösung . . .	0	94,0	40,7	65,3	40,7	28,7	814,0	574,0	702	544 entspr. 756 CaO
<b>50 g sandiger Tonboden</b>										
+ 225 ccm dest. Wasser . . .	0	0	5,6	1,57	5,6	1,57	112,0	30,0	—	—
+ 500 ccm Bremer Leitungswasser, i. d. $MgCl_2$ gelöst war	39,0	217,8	115,0	168,2	76,0	49,6	760,0	496,0	693	492 entspr. 683 CaO
<b>100 g sandiger Tonboden</b>										
500 ccm Leitungswasser + ohne $MgCl_2$ -Zusatz . . . .	41,8	14,3	48,5	13,9	6,7	0,4	67,0	4,0	—	—
<b>Mehrmaliges Auswaschen des Bodens mit der Magnesiumchlorid-Lösung</b>										
<b>100 g Ton + 100 g reiner Sand</b>										
fünfmal mit je 250 ccm $MgCl_2$ -Lösung ausgewaschen . . .	0	521,0	337,4	—	337,4	—	3370,0	2430,0 berechn.	—	—
<b>300 g sandiger Tonboden, viermal mit je 250 ccm <math>MgCl_2</math>-Lösung ausgewaschen . . .</b>										
0	409,0	485,4	—		485,4	—	1618,0	1160,0 berechn.	—	—
<b>Fünfmal mit je 500 ccm Leitungswasser, in dem <math>MgCl_2</math> gelöst war, ausgewaschen</b>	195,0	1089,0	937,0	508,0	742,0	581,0	1236,0	968,0	1218,0*)	960,0*)
<b>600 g sandiger Tonboden</b>										
drei mal mit Leitungswasser ohne $MgCl_2$ -Zusatz ausgewaschen . . . . .	139,5	47,8	198,7	46,0	59,2	1,8	98,6	3,0	—	—

\*) Nach Korrektur der beim Auswaschen mit reinem Leitungswasser im Boden verbliebenen Wassermenge.

gewisse Zeolithe imstande sind, ihre Base gegen andere auszutauschen. Darauf beruht ja das Wasserenthärtungsverfahren mittels Permutit. Ein Natriumzeolith vermag also aus einer Magnesiumchloridlösung Magnesium auszuscheiden bzw. in den Zeolithkörper aufzunehmen und dafür Natrium als Chlorid in Lösung zu senden. In der Natur haben wir es vielfach mit Austauschzeolithen, hauptsächlich Calciumzeolithen zu tun, so z. B. im Ton und in der Ackererde und folglich auch in dem stets tonhaltigen Flußschlamme, so daß wir ohne weiteres berechtigt sind, zu folgern, daß auch im Flussumsetzungen — Dispersoidreaktionen — zwischen Magnesiumchlorid und den zeolithischen Bestandteilen des Flußschlammes eintreten werden.

Experimentell läßt sich die Umsetzung des Magnesiumchlorids mit den natürlichen Austauschzeolithen leicht erbringen. Filtriert man eine Magnesiumchloridlösung durch einen tonhaltigen Boden, so gehen ganz erhebliche Mengen Calcium in Lösung, und die äquivalente Menge Magnesium verschwindet daraus bzw. wird durch den Zeolith gebunden. Magnesiumchlorid

gossen und unter öfterem Umschütteln etwa 15 Stunden stehengelassen, dann wurde filtriert, und im Filtrat wurden Calcium und Magnesium bestimmt. In der gleichen Weise haben wir jedesmal einen sog. blinden Versuch mit destilliertem Wasser angestellt. Beim Sickerversuch haben wir eine größere Menge Boden von 100—600 g zuerst mit destilliertem Wasser und hierauf mit der Magnesiumchloridlösung ausgelaugt. Der Boden befand sich in einem cylindrischen Gefäß; oben floß die Lösung ständig langsam zu, unten tropfte sie ab. Es kam stets lufttrockener und zerriebener Boden in Anwendung.

Unsere Versuchsergebnisse sind vorstehend übersichtlich zusammengestellt.

Der Ton hat, wie ersichtlich, beim Sickerversuch 5,75 g Magnesiumchlorid, entsprechend 2,43 g MgO, aus der Lösung aufgenommen, vom sandigen Tonboden wurden dagegen nur 2,74 g Magnesiumchlorid, entsprechend 1,15 g MgO, zurückgehalten. Bei dem Versuch mit magnesiumchloridhaltigem Leitungswasser war die aufgenommene Menge Magnesium noch etwas geringer.

Das Aufnahmevermögen des Bodens wird also in erster Linie durch den Gehalt des Bodens an Austauschzeolithen bestimmt.

Durch das Auswaschen des Bodens mit Magnesiumchlorid gingen stets bedeutend größere Mengen Calcium in Lösung als durch die einmalige Behandlung mit überschüssiger Magnesiumchloridlösung während 24 Stunden. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß bei der einmaligen Behandlung die Reaktionsprodukte nicht entfernt werden. Es stellt sich sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein, so daß weitergehende Umsetzungen aufhören, während beim Auswaschen stets neue Mengen Magnesiumchlorid auf die Austauschzeolithe einwirken, die zu erneuten Umsetzungen Anlaß geben. Die Er-

schöpfung des Bodens an Calcium ist natürlich auch bei wiederholtem Auswaschen keineswegs vollständig, berichtet doch Gallay<sup>1)</sup>, daß die zur Entfernung des Calciums und zum Auswaschen notwendige Zeit für 500 g Boden annähernd 1½ Monate betrug.

Daß der Basenaustausch unter diesen Umständen den Salzgehalt des Flußwassers zu beeinflussen vermag, dürfte nach dem Vorgebrachten außer Zweifel stehen, und man sieht daraus, mit welcher Vorsicht die Ermittlung des ursprünglichen Versalzungsgrades des Wassers aus den analytischen Befunden zu bewerten ist.

[A. 45.]

<sup>1)</sup> Gallay, Kolloidchem. Beih. 21, 464.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 4. Öfen, Feuerung, Heizung.

**Illingworth Carbonization Comp. Ltd.**, Manchester. Vorrichtung zur Herstellung entgaster Brennstoffe, 1. dad. gek., daß in einer gemauerten Retorte wärmeleitende Eisenplatten, vorzugsweise von H-förmigem Querschnitt, angeordnet sind, die sich quer zu der gemauerten Retorte erstrecken; 2. dad. gek., daß die Eisenplatten eine Anzahl sich verengernder Retorten bilden, deren Breite kleiner als etwa 17½ cm, aber größer als etwa 5 cm ist und deren Verengerung nicht weniger als 2,5 mm auf 30,5 cm Höhe beträgt. — Bei einer solchen Anordnung können die gewöhnlich am Boden des Ofens angeordneten Brenner wegfallen. Die Menge des erzeugten Gases wird so geregelt, daß den Retorten eine genügende Wärmemenge zugeführt wird, um die darin befindliche Kohle zu entgasen. Die entgaste Kohle, die nach unten in die untere Hälfte des Gaserzeugers gelangt und die nicht zur Herstellung von Gas erforderlich ist, kann von Zeit zu Zeit aus dem Gaserzeuger abgezogen und als rauchloser Brennstoff oder Koks verwendet werden. Kohlenklein, das sonst für Gaserzeuger ungeeignet ist, wird auf diese Weise in einem Gaserzeuger ausgenutzt oder in rauchlosen Brennstoff umgewandelt. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 447 734, Kl. 10 a, Gr. 36, vom 2. 9. 1924, ausg. 30. 7. 1927.) on.

**Wilhelm Müller**, Gleiwitz. Einrichtung zur völligen Ausnutzung der Heizgase bei Koksöfen oder Gaskammeröfen nach Patent 443 235<sup>1)</sup>, dad. gek., daß die Heizzüge stufenartige Erweiterungen und Verengungen aufweisen, um die Heizflammen mittels Stoßwirkungen einer gründlichen Durchwirbelung zu unterwerfen. — Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, den Wirkungsgrad der Heizgase in den Heizzügen der Kammerwände gegenüber dem Hauptpatent zu steigern, um bei geringstem Gasverbrauch eine bestmögliche Ausnutzung der Heizgase zu erreichen. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 447 830, Kl. 10 a, Gr. 5, vom 19. 10. 1923, ausg. 28. 7. 1927.) on.

**Firma Carl Still**, Recklinghausen. Einrichtung an liegenden Kammeröfen zum Abziehen von Destillationsgasen durch die an den Kammerenden befindlichen Türen, dad. gek., daß die abzuziehenden Destillationsgase durch die Tür in einen tiefer als die Kammersohle liegenden Kanal, der mit dem unteren Teil der Tür in Verbindung steht, abgeführt werden. — Die Vorteile der Einrichtung bestehen in der Einfachheit der Anordnung und in der Bequemlichkeit der Betriebsführung. Die übliche, auf der Ofendecke anzubringende Gassammelvorlage und der dafür benötigte Raum werden erspart. Der zum Ersatz dafür dienende Bodenkanal läßt sich sehr leicht anbringen, insbesondere auch bei schon bestehenden Ofenbatterien. Die Verbindung der Tür mit einem Bodenkanal vermeidet alle Behinderungen und Erschwerungen für das Abheben, Einsetzen und Befestigen der Türen. Ebenso wird das Füllen, Entleeren und sonstige Bedienen der Öfen durch keinerlei Abzugsleitungen, Anschlüsse usw. beeinträchtigt. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 447 831, Kl. 10 a, Gr. 19, vom 6. 11. 1925, ausg. 3. 8. 1927.) on.

**Kohlenveredlung A.-G.**, Berlin. Verfahren zum Betriebe von Schmelzöfen, dad. gek., daß das entzündete Schmelzgut zunächst zur Vortrocknung des Schmelzgutes in solchem Maße herangezogen wird, daß es auf Schmelztemperatur abgekühlt ist. — Hierdurch ergibt sich der Vorteil, daß neben der gewollten Herabsetzung der durch die Verbrennung erzeugten hohen Temperatur der Gase ein schnelles Vortrocknen der Kohle bewirkt wird. Weiterer Anspr. (D. R. P. 447 899, Kl. 10 a, Gr. 36, vom 9. 5. 1922, ausg. 4. 8. 1927.) on.

**Joseph Becker**, Pittsburgh (Penns., V. St. A.). Regenerativ-Koksofenbatterie mit mit Heizwänden abwechselnden liegenden Kokskammern, dad. gek., daß zu Einheiten zusammengefaßte und in bekannter Weise durch quer zu den dazwischenliegenden Kokskammern liegende und zur Zugumkehr dienende Leitungen verbundene Paare von Heizwänden durch Regeneratoren gespeist werden, die in längs der Batterie liegenden Kanälen angeordnet sind. — Die Anordnung ermöglicht eine zweckmäßige Verteilung der Gase und eine gleichförmige Beheizung; bei Verbundkoksofen gestattet sie außerdem eine Anpassung der Heizzüge an das bei Verwendung armer Gase vermehrte Volumen der Verbrennungsprodukte, ohne daß eine Schwächung des Mauerwerks stattfindet. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 448 195, Kl. 10 a, Gr. 4, vom 10. 4. 1923, Prior. V. St. A. vom 2. 1. 1923, ausg. 10. 8. 1927.) on.

**The Koppers Comp.**, Pittsburgh, (Penns., V. St. A.). Regenerativkoksofenbatterie mit liegenden Kokskammern und dazwischenliegenden senkrechten, zu den Regeneratoren parallelen Heizwänden, in denen in je zwei aufeinanderfolgenden Paaren von quer zu einer zwischen ihnen befindlichen Kokskammer verbundenen und zusammenarbeitenden Heizwänden die Strömungsrichtung der Gase in dem einen Paar in der Richtung des Uhrzeigers und im anderen Paar gegen den Uhrzeiger verläuft, dad. gek., daß die je zwei benachbarten Heizwände mit gleicher Strömungsrichtung mit je einem Regeneratorpaar zusammenarbeiten, dessen beide Regeneratoren mit den beiden zugehörigen Heizwänden durch Sätze von gegabelten Kanälen verbunden sind. — Alle Tragwände außer den üblichen Pfeilerwänden unterhalb der Kokskammern werden so entbehrlich. Die Regeneratorkammern können von den Arbeitern betreten werden, wodurch Ausbesserungen und Erneuerungen erleichtert werden. Die Heizwände und Kokskammern oberhalb der Regeneratoren können verhältnismäßig hoch gemacht werden, wobei aber die Gesamthöhe der Batterien nur wenig vergrößert wird. Die Zahl der Strömungsräume und Umkehrung des Stromes der verschiedenen Gase durch die Regeneratoren und Züge kann auf annähernd die Hälfte vermindert werden. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 448 379, Kl. 10 a, Gr. 4, vom 10. 10. 1923, Prior. V. St. A. vom 4. 5. 1923, ausg. 17. 8. 1927.) on.

**Zellstofffabrik Waldhof und Dr. Wilhelm Kopp**, Mannheim-Waldhof. Drehrohrofen zum Abrösten von schwefelhaltigen Erzen, Gasmasse, Schwefel u. dgl., dad. gek., daß in den Ofen Querwände und Ringe derart eingebaut sind, daß das Röstgut beim Hinabrollen über die Ringe und Scheidewände in dünner Schicht ausgebreitet und gleichzeitig der den Ofen durchstreichende Luftstrom gerade in jenen Stellen, wo das Gut sich

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 739 [1927].