

## Über die desinficirenden Eigenschaften der Petroleumproducte und deren Anwendung zum Imprägniren des Holzes.<sup>1)</sup>

In einer sehr langen Arbeit legt uns H. Charitschkow einen erschöpfenden Bericht vor über die Conservirung des Holzes und berichtet ausführlich von eignen über die desinficirenden Eigenschaften der verschiedenen Petroleumproducte angestellten Versuchen, sowie über deren Gebrauch zum Imprägniren des Holzes.

Den Anstoss zu der Arbeit gab der unlängst gestorbene Verwaltungspräsident der Whadykaukasischen Eisenbahn H. S. I. Kierbedź, und wenn sie auch in erster Linie den Zweck hat, die Art der Conservirung der Holzschwellen für die Eisenbahnen mittels Petroleumproducten zu besprechen, besitzt sie doch vom Standpunkt der Holzconservirungstechnik überhaupt eine nicht minder allgemeine Bedeutung.

Die über die desinficirenden Eigenschaften der Petroleumproducte gehegten Anschauungen sind bis zu der Zeit grösstentheils willkürlich und falsch gewesen und das aus dem Grunde, weil darüber keine unmittelbaren systematischen Versuche gemacht wurden, und man bei Beurtheilung auf deren Analogie mit Mineralölen sich stützte, welche, aus Stein- oder Braunkohlen dargestellt, andere Zusammensetzung und Eigenschaften besaßen. Da jedoch die angeführten, meist unter dem Namen Kreosot bekannten Producte keine constanten Eigenschaften haben, und es bis jetzt nicht entschieden ist, welchen Bestandtheilen man die desinficirenden Eigenschaften zuschreiben soll, ob höheren homologen Gliedern der Carbonsäure, sog. Kresolen oder den Naphtalinen oder vielleicht den bisher wenig bekannten Grünölen oder schliesslich den organischen Basen, entbehrten jedwede Schlüsse hinsichtlich der desinficirenden Eigenschaften der Petroleumproducte umsomehr eines Stützpunktes, als die Analogie mit Bezug auf chemische Zusammensetzung keine vollständige war.

Das Verdienst H. Charitschkow's beruht nun darauf, dass er durch eine Reihe unmittelbarer Untersuchungen die Angelegenheit aufgeklärt, die irrthümlichen Ansichten widerlegt und die ganze Frage auf die richtigen Bahnen gelenkt hat.

Aus dem ganzen der kritischen Beurtheilung der verschiedenen Holzconservirungsmethoden gewidmeten Aufsätze greifen wir

<sup>1)</sup> Nach einem von K. W. Charitschkow in „Trudy bak otd. imp. rus. tech. obszczestwa“ 1899, No. 8 und 9, S. 579 und 639 veröffentlichten Aufsätze.

nur diejenigen Punkte heraus, welche auf die Petroleumproducte sich beziehen, und führen im Besonderen in Kürze die über die desinficirende Wirkung der Petroleumproducte angestellten Versuche und die Verwendungsweise der letzteren zur Holzimprägnirung an.

Die von Charitschkow über die desinficirenden Eigenschaften vorgenommenen Versuche erstreckten sich auf Erdölrückstände (gewöhnlicher Masut), dann Zersetzungsöle, welche bei der Rückstandsdestillation erhalten werden (von ihm Zersetzungsamasut genannt), und endlich auf die Erdölsäuren und deren verschiedene Salze d. i. Erdölseifen. Die Untersuchungen wurden mittelbar auf bakteriologischem Wege gemacht, indem man den Einfluss genannter Producte auf die Entwicklung gewisser Art Mikroorganismen in Nährsubstanzen oder direct auf dem Holze beobachtete. Zu bakteriologischen Culturen auf einem Gelatinestärkenährboden verwendete man folgende Gattungen: *Aspergillus niger*, *Polyporus* und *Bacillus amylobacter*.

Die Resultate obiger Untersuchungen stellten sich folgendermaassen:

1. Stärkegelatine versetzte man mit 1 Proc. Erdölrückstand vom spec. Gew. 0,951, rührte die Mischung warm tüchtig um, damit die Emulsion vollständig stattfinde, und impfte nach dem Abkühlen Sporen des *Aspergillus niger* ein. Bereits nach zwei Tagen bildete sich ein Überzug; nach Ablauf von 5 Tagen entwickelte sich das Mycelium vollständig, die Gelatine zerfloss und der Masut kam an der Oberfläche zum Vorschein. Die Entwicklung des *Bacillus* nahm sehr rasch zu.

2. Denselben Versuch wiederholte man mit 10 Proc. Erdölrückstand. Das Wachsthum des Pilzes wurde zwar ein wenig aufgehalten, das Resultat war jedoch im Ganzen dasselbe, denn eine derartige Menge von Petrolrückstand konnte die Entwicklung nicht hindern.

3. Beim dritten Versuch nahm man Erdölrückstand zur Hälfte mit Nährgelatine; die Entmischung der Emulsion spielte sich langsamer ab, infolge dessen verzögerte sich auch das Wachsthum, nach 4 Tagen begann aber die regelrechte Entwicklung des Pilzes und nach einer Woche wurde die Gelatine flüssig und der Erdölrückstand schwamm auf der Oberfläche. Später bemerkte man, dass der Pilz in diesem Zustande sich zu entwickeln aufhöre; diese Erscheinung rührte jedoch davon her, dass die verhältnissmässig ziemlich dicke Erdölrückstandsschicht den Zutritt freier Luft verwehrte und verschwand auch alsobald, als die Communication mit der Luft hergestellt wurde.

4. Zu diesem Versuch verwendete man unter Einhalten derselben Mengenverhältnisse schwerere Erdölrückstände vom spec. Gew. 0,964 und erzielte gleiche Resultate wie bei 3.

5. Zu Stärkegelatine fügte man Petrolrückstände im Überschuss hinzu und impfte reine Culturen von *Bacillus amylobacter* ein. Schon nach 2 Tagen begann die Gelatine zu zerfliessen, der Geruch von Buttersäure (infolge Buttersäuregährung der Stärke) verbreitete sich, und nach 4 Tagen wurde sie unter gleichzeitigem Ausscheiden von Erdölrückstand flüssig.

Im Innern entwickelten sich die Bakterien sehr üppig, wobei um einen jeden Erdöltheertropfen ganze Bakteriencolonien sich bildeten. Dies hat seinen Grund darin, dass die erwähnten Bakterien zu den Anaëroben, d. i. zu ohne Luft lebenden Wesen gehören.

6. Für diesen und die folgenden Versuche benutzte man das Zersetzungsöl (Zersetzungs-masut), das ist unser bei der trockenen Destillation des Erdöltheers erhaltenes Grünöl, welches in diesem Falle folgende elementare Zusammensetzung zeigte:

C	82,54 Proc.
H	12,50 -
O	5,46 -

Nach Charitschkow enthielten diese Öle ausser den Grenzkohlenwasserstoffen als Hauptbestandtheil 2 Proc. Erdölsäuren, nicht mehr als 0,5 Proc. Phenole und gewisse Menge pechartiger Substanzen<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Die Untersuchungen mit diesem Öl sind speciell aus dem Grunde in Angriff genommen worden, weil vor zwei Jahren Adasiewitsch eine neue Methode zur Herstellung antiseptischer Substanzen aus Erdölrückständen angegeben hat, welche in der Wirkung hoher Temperaturen bei gleichzeitigem Einlassen sauerstofffreier Luft, d. i. Stickstoff und gleichzeitiger dunkler elektrischer Entladung im Kessel bestand. In dieser Weise wollte er durch Entziehung des Wasserstoffs durch Stickstoff und unter Einfluss der dunklen Entladung einen Condensationsprocess der Kohlenwasserstoffe verursacht haben, wobei durch Einwirkung des in Folge dieser Reactionen sich entwickelnden Ammoniaks sich auch organische Basen (Aniline) gebildet haben sollen. Schliesslich soll auf diesem Wege ein Pech erhalten worden sein, welches nach der Aussage des Autors aus

Benzolöl	1,49
Naphtalinöl	9,29
Öl mit Spuren von Naphtalin	8,9
Anthracenöl	29,37

besteht. Ausserdem soll das Pech Phenole und Aniline enthalten; von den ersteren giebt Adasiewitsch die Menge von 4,2 Proc. an, von den zweiten schliesst er kein Mengenverhältniss bei. Charitschkow stellt in seiner Arbeit den Werth dieser Beobachtungen in Frage, beschränkt sich, ohne die Untersuchungen in der Form zu wiederholen, auf eine einfache Theerdestillation und führt seine Versuche nur mit den Zersetzungsproducten aus. Es ist dies aber kein identisches Verfahren

Nachdem man die Stärkegelatine mit Zersetzungsöl im Überschuss versetzt hatte, ohne eine Emulsion zu bilden, was bei der Dünflüssigkeit des Öles nicht möglich war, impfte man die Mischung mit *Bacillus amylobacter*-Sporen. Das dadurch erzielte Resultat war wie bei Erdölrückständen negativer Natur.

7. Anstatt der Bakterien nahm man zur Impfung der mit 7 Proc. Zersetzungsöl versetzten Nährsubstanzen den Pilz *Aspergillus niger*. Nach 2 Tagen liessen sich als erste Spuren vom Mycelium weisse Pünktchen bemerken, die in der Folge kleiner wurden, nach einer Woche kaum noch zu sehen waren und nach Maassgabe des Zerfliessens der Gelatine sich gänzlich verloren.

8. Holzspäne tränkte man mit Zersetzungsöl, von dem sie 60 Proc. aufnahmen und impfte dieselben darauf mit Sporen des Holz-Rostpilzes. Durch 7 Tage konnte man keine Pilzentwicklung bemerken, während dieselbe bei nicht imprägnirten Spänen alsobald und deutlich zu Tage trat.

9. Man nahm zwei Pforten, von denen der eine mit 50 Proc. Öl imprägnirt war, und tauchte sie mit den anderen Enden ins Wasser. Das obere eingekerbte Ende eines Pfortens impfte man mit *Polyporus sulfureus*. Die Folge davon war, dass an dem imprägnirten Holze die Entwicklung des Pilzes nach zwei Monaten noch nicht angefangen hatte, während sie beim ungetränkten sofort eintrat und grosse Fortschritte machte.

Proben mit Erdölsäuren und deren Salzen:

10. Den Nährboden vertheilte man in 3 Eproutetten. Die eine liess man frei unter der Einwirkung der Luft, in die zweite gab man 10 Proc. Petrolsäure und impfte die Mischung mit dem Fruchtkörper von *Aspergillus niger*, und in die dritte fügte man nach vorangegangener Impfung 7 Proc. eines sauren Kupfersalzes der Petrolsäuren. In der ersten entwickelte sich bereits am zweiten Tage ein starker Fäulnissgeruch, in den übrigen bemerkte man hingegen keine Veränderung.

11. Stärke-Gelatinemasse vertheilte man unter Zugabe kleiner Mengen Rohrzucker in 6 cylindrische Gefässe, fünf davon impfte man mit *Aspergillus niger* und beschickte sie, während die sechste ungemischt blieb, mit

und entscheidet keineswegs die von Adasiewitsch berührte Frage. Geschehen könnte es nur durch Wiederholung der Untersuchungen unter denselben Bedingungen, wobei der Nachweis der Möglichkeit einer Wasserstoffentziehung der Kohlenwasserstoffe durch Stickstoff unter Einfluss elektrischer Entladung von grösster Wichtigkeit wäre.

Sehr wahrscheinlich erscheint diese Sache zwar nicht, in jedem Falle verdient sie aber, controllirt zu werden.

R. Z.

folgenden Präparaten: 1. 1 Proc. Petrolsäure, 2. 1 Proc. Kupfersalz, 3. 1 Proc. Eisensalz, 4. 1 Proc. Aluminiumsalz, 5. 1 Proc. Zinksalz der Petrolsäuren. Im Gefäss, das keine Zugabe erhalten hatte, ging die Entwicklung des Pilzes sehr schnell vor sich, bis vor Ablauf von 5 Tagen bedeckten die Sporen die ganze Oberfläche. In der Probe 1 fand weder eine Entwicklung noch eine Zersetzung oder Fäulniss innerhalb 5 Wochen statt, im Falle 2 traten die ersten Pünktchen nach 20 Tagen auf, in der Probe 3 kamen sie nach 16 Tagen, im Falle 4 und 5 nach 2 Wochen zum Vorschein.

In dieser Zeit war jedoch in allen Fällen die Entwicklung äusserst schwach.

12. Dieselbe Untersuchung führte man mit der Cultur des *Bacillus amylobacter* aus. In keiner der mit Petrolsäurepräparaten versetzten Proben entdeckte man Spuren irgend einer Bakterienentwicklung, während in den Proben ohne Antisepticum schon am 3. Tage eine starke Säuregährung auftrat.

13. Wurden bei ähnlichen Untersuchungen allzu kleine Mengen etwa 0,1 Proc. Petrolsäure oder deren Salze angewendet, so liess sich infolge der geringen Zugabe nur eine sehr kleine Hintanhaltung der Pilzvermehrung erreichen.

14. An den mit Kupfereisensalz der Petrolsäure getränkten und mit dem Rostpilz geimpften Hobelspänen wurde noch nach einem Monat keine Pilzentwicklung bemerkbar, während die nichtgetränkten Späne schon nach einer Woche eine ziemlich starke Entwicklung aufwiesen.

15. Zwei Holzpfeiler, von denen einer mit 6 Proc. Kupfersalz und der andere mit 5 Proc. Eisensalz getränkt war, impfte man mit dem Fruchtkörper des Pilzes *Polyporus* und tauchte dann die unteren Enden ins Wasser ein. Nach Ablauf von 2 Monaten waren am Holze keine Veränderungen zu sehen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sowohl Erdölrückstände (Masut) als auch schwere Petroleumzersetzungsöle keine antiseptischen Eigenschaften besitzen und demnach zu Desinfectionszwecken mit Erfolg nicht angewendet werden können.

Hingegen zeichnen sich jedoch von allen Petroleumproducten die Petrolsäuren und manche ihrer Salze durch hervorragende antiseptische Eigenschaften aus; die ersten können direct im reinen Zustande, die andern nach entsprechender Präparirung zu Desinfectionszwecken, im Besonderen aber zur Holzconservirung benutzt werden. Was die Desinfectionskraft anbelangt, so stehen

freie Erdölsäuren über allen ihren Salzen, von denen als die wirksamsten die Kupfersalze sich zeigen, dann folgen die Eisen-, Zink- und Aluminiumsalze, bis schliesslich die Salze der Alkalien und die der alkalischen Erden zu Desinfectionszwecken ganz und gar unbrauchbar sind. Aus den Untersuchungen folgt auch weiter, dass 1 Proc. freier Säuren oder deren Salze genügend sind, um der Entwicklung aller Art der niedrigsten Organismen wie Bakterien, Pilze und Schimmel vorzubeugen.

[Schluss folgt.]

### Elektrochemie.

Überwachung elektrolytischer Metallfällungen. Die Electro-Metallurgical Comp. (D.R.P. No. 104793) hat bei Versuchen zur Gewinnung des Chroms durch Elektrolyse der Chrom enthaltenden schwefelsauren Salze beobachtet, dass mit einem Chrombad von bekannter Zusammensetzung und einer constanten Stromstärke die Abänderung der Fläche der Kathode eine Änderung der Natur des Niederschlags zur Folge hat. So erhält man z. B. in demselben Bad und mit derselben Stromstärke mit einer Stange von 8 mm Durchmesser einen Niederschlag von Oxyd, mit einer Stange von 15 mm Durchmesser einen schönen Niederschlag, welcher sich mit guter Ausbeute verdickt. Mit einer Stange von 18 mm Durchmesser wird ein sich nicht verdickender Niederschlag erhalten, und schliesslich, wenn man sich einer Stange von 20 mm Durchmesser bedient, erhält man keinen Niederschlag. Je nach der Zusammensetzung des Bades und dem Gehalt desselben an freier Säure sind die Ergebnisse ganz verschieden. Man kann daher mit einem gegebenen Bad, welches von einer bestimmten Stromstärke durchflossen wird und einen guten Niederschlag auf eine 15 mm dicke Stange ergibt, einen Stangendurchmesser (Probestange) finden, welcher, in Parallelschaltung mit der ersten und in demselben Bad angebracht, einen Chromniederschlag erhält, welcher sich nicht verdickt. Wird der Gehalt des Bades an Säure zu hoch, so schlägt sich kein Chrom auf der Stange nieder. Der Gehalt an Säure wird auf den gewünschten Punkt durch irgend ein geeignetes Mittel zurückgebracht, bis ein leichter Niederschlag wieder zum Vorschein kommt. Der Durchmesser der Probestange und die Stromstärke können derart ermittelt werden, dass der Gehalt an Säure zwischen solchen Grenzen variirt werden kann, dass die Ausbeute eine mittlere ist. Die Probestange