

über die Oxyde des Osmiums, folgende besonders erwähnenswert zu sein:

Nach Versuchen von Otto Ruff<sup>99)</sup> verdampft Aluminiumoxyd bei 5 mm Druck sehr lebhaft bei Temperaturen über 1900°; im Stickstoffstrom ist die Substanz bei 2065° zu einer dünnen Flüssigkeit geschmolzen. Calciumoxyd beginnt bei gegen 2000° lebhaft zu verdampfen und liefert im Stickstoffstrom bei 2035° einen Filz stark lichtbrechender Nadeln. Magnesiumoxyd erweist sich nach dem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 2100° als durchscheinend kristallinisch, zeigt jedoch bei dieser Temperatur schon sehr schnelles Verdampfen.

Pierre Camboulives<sup>100)</sup> unterwarf zahlreiche Oxyde bei höheren Temperaturen der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid dämpfen und beobachtete in den meisten Fällen Bildung der betreffenden Chloride. Dieses Verfahren erscheint vor allem als eine für die Chloride der seltenen Erdmetalle brauchbare Darstellungsweise. Über ähnliche und meist zu gleichen Resultaten führende, unter Verwendung von Lösungen von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid angestellte Versuche haben Arthur Michael und Arthur Murphy jr.<sup>101)</sup> berichtet.

(Schluß folgt.)

## Über den Wert von Laboratoriumsversuchen für die Holzimprägnierung.

Von ROBERT NOWOTNY,  
Oberbaurat im Handelsministerium in Wien.

(Eingeg. 21.3. 1911.)

Es ist eine wiederholt gewürdigte Tatsache, daß neuerer Zeit der Imprägniertechnik wesentlich mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird, als früher, und daß von verschiedenen Seiten wertvolle Anregungen gegeben wurden, die zu eingehender Behandlung der hierher gehörigen Kapitel Anlaß gaben.

An Vorschlägen zur Verbesserung der Haltbarkeit von Hölzern hat es nie gefehlt: es gibt fast keine bemerkenswerte Gruppe von chemischen Verbindungen, die nicht schon als Imprägniermittel empfohlen worden wäre, allerdings, wie die Praxis zeigt, nur in wenigen Fällen mit dem erwünschten Enderfolge. Die Ursache hierfür mag wohl mit darin liegen, daß die Erprobung der konservierenden Mittel vor Jahren zumeist ohne wissenschaftliche Grundlage und ziemlich planlos vor sich ging. In der Hinsicht haben sich die Verhältnisse neuerer Zeit wohl geändert; die Bearbeitung dieser Gebiete wird in systematischer Weise in Angriff genommen, und die Anschauung breicht sich Bahn, daß die Einführung neuer Imprägniermittel auf umfassenderen

<sup>99)</sup> Berl. Berichte 43, 1564 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 181; diese Z. 23, 2002 (1910).

<sup>100)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 150, 175, 221 (1910); Bil. Soc. Chim. [4] 7, 616 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 989, 990; II, 861.

<sup>101)</sup> Am. Chem. J. 44, 365 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1864; diese Z. 24, 566 (1911).

chemischen und mykologischen Untersuchungen fußen sollte.

Wie notwendig die längere Erhaltung eingebauten Holzes ist, wird heute auch in waldreichen Gegenden, z. B. in Nordamerika, anerkannt. Der Umstand, daß dem ungeheuer steigenden Verbrauche des Bauholzes durch das langsame Wachstum der Waldbestände nicht das Gleichgewicht gehalten wird, gibt überall zu denken. Wenn es nun auch einige recht gut erprobte Mittel zur Konserverierung des Holzes gibt, wie Teeröl (Kreosotöl), Quecksilberchlorid usw., so kann man sich hiermit doch nicht auf die Dauer begnügen und auf die Heranziehung anderer Mittel von vornherein verzichten. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß immer wieder Stoffe gefunden werden, die sich den vorhandenen oder neuen Bedürfnissen der Praxis besser anpassen, die eine Verbilligung der Imprägnierprozesse ermöglichen und allenfalls von gewissen Nachteilen der bisherigen Mittel frei sind. All dies weist darauf hin, daß es im eminent wirtschaftlichen Interesse jedes Konsumenten gelegen sein müsse, wenn Schritt für Schritt in fachgemäßer Weise der Kreis erfolgreicher Imprägniermittel erweitert wird.

Da ist nun vorerst die Frage zu beantworten, in welcher Weise der Einführung solcher Mittel vorgearbeitet werden können. Früher wurde wohl einfach die Erprobung direkt unter Verhältnissen vorgenommen, wie sie die Praxis ergab. Man baute also versuchsweise Hölzer so ein, wie es den betreffenden Bedürfnissen wirklich entsprach; weil man aber gar keine sonstigen Anhaltspunkte hat, muß man die Wirkung des Imprägniermittels abwarten, was offenbar eine lange Beobachtungszeit erfordert. Überdies können solche Versuche, falls halbwegs in größerem Maßstabe unternommen, auch recht riskant werden, wenn noch zu wenig Erfahrungen über die neue Methode vorliegen. Daraus ergibt sich, daß die praktische Erprobung in größerem Umfange nur mit Mitteln eingeleitet werden sollte, über deren Wirksamkeit man schon einigermaßen Aufschlüsse erhalten hat, was eben durch aufklärende Vorversuche geschehen kann. Man wird also trachten müssen, an der Hand solcher Vorarbeiten eine strenge Auslese in der Fülle der vorgeschlagenen neuen Mittel zu treffen, um nur mit den wirklich Erfolg versprechenden weiteren Versuchen in größerem Maßstabe durchzuführen.

Eine solche Sichtung neuer Mittel und Methoden kann nun bis zu einem gewissen Grade durch richtig angeordnete Versuche im Laboratorium stattfinden. Hierbei ist es möglich, durch vergleichende Versuche eine vorläufige Erprobung in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen und namentlich die minder wirksamen Mittel von vornherein gänzlich auszuscheiden, wodurch sich schon ein großer Vorteil erreichen läßt, da die für eine umfangreichere Ausprobung riskanten Methoden eliminiert werden, und das Versuchsfeld der großen Praxis von unnützem Ballast freigehalten wird.

Selbstverständlich müssen die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse mitentsprechend der Vorsicht auf die Praxis übertragen werden; es darf eben nicht außer acht gelassen werden, daß die Hölzer bei der praktischen Verwendung doch oft unter Verhältnissen stehen, die

bei der Laboratoriumsanordnung einfach nicht geschaffen werden können.

Wie wertvolle Aufschlüsse auf diese Weise über Fragen der Imprägniertechnik gewonnen werden können, ist namentlich aus den letzjährigen Arbeiten des österreichischen Fachmannes K. u. K. Hauptmann B. Malenkovic aufs deutlichste ersichtlich, der die wichtigeren Imprägniermittel in systematischer Weise auf ihre Wirksamkeit untersucht hat, und wie sein verdienstvolles Werk: „Die Holzkonservierung im Hochbau“<sup>1)</sup> zeigte, vielfach Klarheit über das Verhalten der Imprägniermittel gebracht hat.

In neuester Zeit hat Dr. J. Netzsch<sup>2)</sup> eine wertvolle Monographie über die Bedeutung der Fluoride für die Holzkonservierung verfaßt, in der ein außerordentlich reichhaltiges Material über vergleichende systematische Untersuchungen, insbesondere der faulniswidrigen Wirkungen von Fluoriden verarbeitet ist, jedoch auch des öfteren auf die anderen, älteren Konservierungsmittel gegriffen wird, wodurch die im folgenden öfter zu zitierende Arbeit für den Praktiker ein noch erhöhtes Interesse gewinnt. Auch ergaben sich bei der Durcharbeitung des erwähnten Gebietes verschiedene Beobachtungen von allgemeinem Interesse, mittels deren es möglich wird, gewisse im praktischen Einbau von konserviertem Holz schon oft beobachtete Erscheinungen halbwegs aufzuklären und für die Zukunft neue brauchbare Anhaltspunkte in der Beurteilung der Konservierungsverfahren zu erhalten.

Ohne auf das Detail der Untersuchungsmethoden einzugehen, möge weiter unten einiges über die gefundenen Resultate Platz finden und dabei erwähnt werden, wie weit sich solche Ergebnisse für die Praxis verwerten lassen.

Die Laboratoriumsversuche können in mehreren Richtungen durchgeführt werden, wobei die erhaltenen Einzelergebnisse bei ihrer Zusammenfassung wesentlich fördernd für die Beurteilung des Wertes eines Imprägniermittels sein werden.

In erste Linie muß wohl der Vergleich der Holzkonservierungsmittel hinsichtlich ihrer *antiseptischen Wirkung gegen holzzerstörende Pilze* gestellt werden. Bei neuen Mitteln ist namentlich der Vergleich mit gut bekannten, älteren Stoffen, gewissermaßen mit Standardmitteln, z. B. Kupfervitriol, Zinkchlorid, Ätzsublimat, von Bedeutung, so daß sich oft schon von vornherein ein angenähertes Urteil abgeben läßt.

Alle neueren Untersuchungen haben zweifellos dargetan, daß brauchbare Imprägniermittel nur aus *antiseptisch kräftig* wirkenden Körnern gewonnen werden können. Der Grad, in dem solche Antiseptica das Wachstum von Holzzerstörern hemmen oder aufheben, entscheidet über ihre Brauchbarkeit. Die einschlägigen Untersuchungsmethoden basieren darauf, daß Pilzähnrböden, denen man die zu prüfenden Antiseptica in verschiedenen Mengen beimischt, unter bestimmten Bedingungen der Einwirkung energisch angreifender Pilzmyzelien ausgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Wien 1907.

<sup>2)</sup> „Die Bedeutung der Fluorverbindungen für die Holzkonservierung.“ Inaug. Dissert. München 1909.

In dieser Weise hat Bas. Malenkovic<sup>3)</sup> eine Reihe von Imprägniermitteln untersucht und ihre Wirksamkeit gegeneinander abgeschätzt, indem er ermittelte, welcher Zusatz des Antisepticus angewendet werden müsse, um Nährgelatine pilzfrei zu erhalten. Dr. J. Netzsch hat die Methoden neuerer Zeit vervollkommen und arbeitet so, daß er Reinkulturen der Pilze auf Brot züchtet und dann Teile des entstandenen Pilzgewebes samt anhaftendem Nährboden auf Gelatinenährböden bringt, denen ein bestimmter Prozentgehalt der zu vergleichenden antiseptischen Stoffe zugesetzt werden war. Es wird nun beobachtet, inwieweit die antiseptisch gemachten Nährböden das Wachstum des zugesetzten Pilzmyzels hemmen oder allenfalls ganz aufheben kann. Voraussetzung zur Erzielung vergleichbarer Resultate ist die Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen; so müssen die auf den Nährböden überimpften Myzelien derselben Stammkultur entnommen sein, es muß die Temperatur gleichgehalten werden, der Nährboden selbst muß derselbe bleiben.

Auf diese Weise erhält man also ein Maß für die relative antiseptische Wirksamkeit der Imprägniermittel, wodurch für die Praxis außerordentlich wertvolle Fingerzeige gegeben werden, indem man gleich anfangs Anhaltspunkte für die anzuwendende Dosierung erhält. Für mehrere in neuerer Zeit in Österreich in Erprobung genommene Fluoride (Zinkfluorid, Natriumfluorid) ergab sich z. B., daß sie angenähert eine etwa fünfmal so große antiseptische Wirkung besaßen wie etwa Kupfervitriol oder Zinkchlorid.

Bei solchen Untersuchungen wurden von den beiden erwähnten Autoren nicht nur die wichtigeren Vertreter der eigentlichen Holzzerstörer (Hauschwamm *Merulius lacrymans*, *Polyporus vaporarius*, *Coniophora cerebella*) in Betracht gezogen, sondern auch Vertreter der sog. Schimmelpilze, z. B. *Penicillium glaucum*.

Namentlich Dr. Netzsch hat nun bei seinen eingehenden mykologischen Untersuchungen gefunden, daß ein und dasselbe Imprägniermittel auch bei gleicher Konzentration sich *gegen verschiedene Pilzarten sehr verschieden verhält*. Während also eine gewisse Konzentration des konservierenden Stoffes das Wachstum des einen Holzzerstörers schon unmöglich macht, vermag sie auf das Pilzgewebe einer anderen Art noch nicht schädigend einzuwirken. Ähnlich verschieden ist auch das Verhalten eines immunisierten Nährbodens gegen Schimmelpilze im Vergleiche zu den eigentlichen Holzzerstörern.

Diese wichtige Erkenntnis ist nun von Bedeutung für die Durchführung solcher Laboratoriumsversuche, dann aber auch für die Praxis selbst. In ersterer Hinsicht wird man beachten müssen, daß namentlich das Verhalten der gegen das Antisepticum widerstandsfähigsten Pilze, soweit sie wirkliche Holzzerstörer sind, untersucht wird. Einleitende Versuche werden also zu ermitteln haben, welcher von den häufiger vorkommenden Pilzen

<sup>3)</sup> Malenkovic, loc. cit. S. 234 und E. F. Petritsch: „Die Verfahren zur Konservierung hölzerner Leitungsmaste“, Elektrotechnik u. Maschinenbau, 1910. S. 177.

den größten Widerstand gegen die Antiseptica leistet; denn wirkt ein Imprägniermittel kräftig gegen diese Pilzart, so kann man sicher sein, daß es dies auch gegen andere Arten in ausreichender Weise tun wird. Die ausführlichen Untersuchungen können sich daher auf diese Spezies beschränken. Jedenfalls folgt aus dem Vorangeführten, daß man bei derartigen vergleichenden Untersuchungen außer den sonstigen Versuchsbedingungen immer auch die untersuchte Pilzart angeben muß.

Bei der Untersuchung der Fluoride auf ihre Giftwirkung gegen Holzzerstörer hat sich beispielsweise ergeben, daß von den drei am häufigsten vorkommenden Holzfäulnispilzen *Merulius lacrym.*, *Polyporus vapor.*, *Coniophora cerebella* der letzteren genannte der widerstandsfähigste von allen ist. Während der Hausschwamm (*Merulius lacrym.*) auf Nährböden von ca. 0,08% Gehalt an Fluornatrium abstarb, konnte die Konzentration bei Verwendung von *Coniophora* bis 0,16% gesteigert werden<sup>4)</sup>.

Das verschiedene Verhalten der Holzzerstörer gegen ein und dasselbe Imprägniermittel spielt jedenfalls auch in der Praxis des Holzeinbaues eine wichtige Rolle und kann wohl zur Aufklärung mancher hierbei beobachteten Erscheinung dienen. Es läßt sich einsehen, daß bei nicht allzu kräftig wirkenden Imprägniermitteln das hiermit zubereitete Holz leicht gegen den einen Holzzerstörer noch widerstandsfähig genug ist, gegen einen anderen aber nicht genügend stark immunisiert ist. Da nun in bestimmten Gebieten auch verschiedene Holzzerstörer vorkommen, kann auch der Angriff auf die Hölzer recht verschieden ausfallen, woraus sich zum Teil auch das gänzlich verschiedene Verhalten sonst gleichartig imprägnierter Hölzer in verschiedenen Gegenden erklären läßt. Bei Holzgestängen wird hierin teilweise der Grund für die oft ganz verschiedenen Werte der Säulenstatistik für dasselbe Imprägniermittel zu suchen sein. Naturgemäß wird man also sicherer gehen, wenn man recht kräftige Imprägniermittel in ausreichender Menge verwendet, so daß auch eine gegen die am energischsten wirkenden Holzzerstörer ausreichende Giftwirkung vorhanden ist. Dieser Bedingung scheint bei der Kreosotierung der Hölzer entsprochen zu sein, die kräftig wirkende Imprägnierstoffe in ausgiebiger Menge dem Holze zuführt.

Hier mögen noch einige Worte über die Rolle der Schimmelpilze in der Konservierung des Holzes angeführt werden. Vertreter derselben finden sich ja oft, namentlich wenn genügende Feuchtigkeit vorhanden ist, auch an eingebautem Holze, und früher wurde erwähnt, daß sich Schimmelpilze im allgemeinen auch anders gegen Imprägniermittel verhalten als eigentliche Holzzerstörer. Es wirft sich also die Frage auf, ob die Anwesenheit von Schimmelpilzen als schädlich für den Bestand der imprägnierten Hölzer anzusehen sei, und ob ferner bei Laboratoriumsversuchen das Verhalten solcher Pilze gegen die in der Imprägniertechnik verwendeten Antiseptica in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden soll. Nach mykologischen Untersuchungen rufen Schimmelpilze

im allgemeinen keine Zerstörung des Holzes hervor, ihr Angriff bleibt zumeist auf die äußeren Schichten beschränkt, ohne tiefgreifende Veränderungen zu bewirken, so daß also dem Auftreten dieser Pilzarten keine allzu große Bedeutung beizumessen sein wird. Die Praxis ergibt immer wieder, daß, wenn unbrauchbares Holz vorliegt, die Zerstörung durch eigentliche Holzzerstörer verursacht wurde. Freilich ist wohl nicht ausgeschlossen, daß Schimmelpilze allenfalls gewissermaßen eine vorbereitende Veränderung des Holzes bewirken können, wodurch sie dem Angriff der eigentlichen Holzzerstörer vorarbeiten. Die Untersuchung mit Schimmelpilzen ist nun, wie aus dem Nachfolgenden ersehen werden kann, trotzdem nicht ganz ohne Interesse für den Imprägniertechniker, weil in der Praxis aus dem allfälligen Auftreten der Schimmelbildung gewisse Schlüsse auf die Wirkung des Holzimprägniermittels gezogen werden können.

Dr. Netzsch hat gefunden, daß Schimmelpilze beispielsweise gegen Fluoride in der üblichen Konzentration sehr widerstandsfähig, oft ganz unempfindlich sind, und daß besonders einer der bekanntesten Schimmelpilze, *Penicillium glaucum*, als sehr widerstandsfähig anzuschen ist. Während also eine gewisse Konzentration einer Fluoridlösung bereits genügt, um das Wachstum eines Holzzerstörers hintanzuhalten, kann der vorgenannte Schimmelpilz noch ohne weiteres vegetieren, was also für die Praxis sagen will, daß die gegen den Angriff von eigentlichen Holzzerstörern noch ausreichend immunisierten Hölzer Schimmelbildung aufweisen können; deshalb kann aber nicht von einem Versagen des Imprägniermittels gesprochen werden, und mit Schimmel behaftete Hölzer können bei dieser Gruppe von Imprägniermitteln noch nicht als eigentlich angesprochen werden, ein Umstand, der namentlich bei der praktischen Erprobung von Versuchsstangen wichtig ist. Umgekehrt scheint Kupfervitriol für Schimmelpilze ein stärkeres Gift zu sein als für Holzzerstörer, hier würde also das Auftreten von Schimmelpilzen im gegebenen Falle darauf hindeuten, daß das Holz gegen Angriffe von Holzzerstörern nicht genügend geschützt ist, da nicht einmal die Schimmelpilze im Wachstum behindert werden.

Man versucht nun, durch weitere Laboratoriumsversuche mit den neuen Imprägniermitteln den Anforderungen der Praxis noch näher zu kommen, indem man kleinere oder größere Holzstücke probeweise mit dem Imprägniermittel behandelt und so zubereitete Abschnitte der Wirkung von Holzzerstörern aussetzt. So sucht man einige Aufschlüsse zu erlangen über das Verhalten der zu verwendenden Hölzer gegen das Imprägniermittel; es wird die Aufnahmefähigkeit des Holzes für das neue Mittel, zumeist der Einfachheit halber, bei bloßer Tränkung näher untersucht, der Einfluß der Temperatur und Konzentration kann hierbei festgestellt werden. Der Verlauf der Aufnahme kann im Detail auch bei kleineren Holzabschnitten bei entsprechender Vorsicht und Wägung mit hinreichend empfindlichen Wagen gut verfolgt werden. Von Interesse ist bei Salzlösungen namentlich auch, ob das eigentliche Imprägniermittel im selben Verhäl-

<sup>4)</sup> Dr. Netzsch. loc. cit. S. 25, 58.

nis vom Holzgewebe aufgenommen wird, wie es in der Lösung vorhanden ist, was bei entsprechender Anordnung durch fortlaufende chemische Analyse der Restflüssigkeit festgestellt werden kann<sup>5)</sup>. Von Wichtigkeit ist in vielen Fällen, namentlich bei organischen Konservierungsmitteln, die Art des Vordringens der Imprägnierflüssigkeit im Holze, ob z. B. nicht eine Filtration stattfinde, so daß gewisse Bestandteile des Mittels nur in den äußersten Schichten bleiben.

Doch ist es gerade bei diesen Untersuchungen nicht angängig, die erhaltenen Resultate ohne weiteres auf die Praxis zu übertragen. Hier darf nicht außer acht bleiben, daß sich beliebig gewählte Holzstücke wegen der individuellen Beschaffenheit der Stämme recht verschieden voneinander verhalten können und aus wenigen Stücken nicht der Schluß auf das Verhalten im Großen gezogen werden kann. Namentlich dürften Angaben über die Aufnahmen an Konservierungsmitteln pro Kubikmeter aus solchen Laboratoriumsversuchen nur mit großer Vorsicht abgeleitet werden. Ich habe beispielsweise bei solchen Untersuchungen über die Tränkung mit Fluoriden bei Fichtenholzabschnitten weit größere Aufnahmen erzielt, als sie sich unter ähnlichen Verhältnissen für Kiefern ergeben sollten<sup>6)</sup>, während sich doch bei Tränkversuchen im Großen ganz allgemein ergibt, daß Fichten wesentlich weniger aufnehmen als Kiefern. Eine ähnliche Erfahrung machte auch Dr. Netzs<sup>7)</sup>, indem er dabei berichtet, daß Fichten auffallenderweise mehr aufnahmen als Kiefern. Es mag dies namentlich damit zusammenhängen, daß bei Versuchen mit kleineren Hölzern wesentlich andere Verhältnisse vorliegen als in der Praxis, wo beispielsweise für Stangen lange Rundhölzer verwendet werden, bei denen die Längendimension ganz wesentlich überwiegt. Verlässliche Angaben lassen sich nur erhalten, wenn man eine größere Zahl von Tränkungen mit normal dimensionierten Hölzern vornimmt und Mittelwerte berechnet, die dann erst das allgemeine Verhalten richtig darstellen. Immerhin kann man sich aus Laboratoriumsversuchen ein Bild über den Verlauf des Tränkungsprozesses machen, da ja die erhaltenen Schaulinien trotz verschiedener Aufnahmemengen immer verwandt miteinander sind.

Von Interesse wäre es nun, durch Vorversuche Aufschlüsse zu erhalten, wie die Probe weise im prägnierten Hölzer dem Pilzangriffe widerstehen, um so Grundlagen für die Verwendung in der Praxis zu erhalten. Solche Vorarbeiten sind denn auch in neuerer Zeit verschiedentlich durchgeführt worden. Wesentlich ist dabei, wie schon Malenkovic erwähnt, daß die Probehölzer einem großen Überschuß des holzzerstörenden Pilzes ausgesetzt werden, weil sich sonst in kürzerer Zeit kein Angriff erzielen läßt, und gerade die Abkürzung der Zeit der Zerstörung wird ja angestrebt.

<sup>5)</sup> Nowotny, R., „Verhalten der Fluoride bei der Holzkonserverung.“ Österr. Chem.-Ztg. 1910. Nr. 7.

<sup>6)</sup> „Konservierung hölzerner Leitungsmaste durch Tränkung mit Fluoriden.“ R. Nowotny, Elektrot. u. Maschinenbau. Wien 1910. S. 491.

<sup>7)</sup> loc. cit. S. 123.

In einer Form läßt sich dies derart ausführen, daß man das imprägnierte Probestück auf pilzinfizierte Bretter in sogenannten Schwammkellern unterbringt, wo es den Angriffen des üppig wuchern den Pilzgewebes unter sehr günstigen Lebensbedingungen ausgesetzt wird. Trotzdem ist es auch da nicht leicht, die Infizierung ohne weiteres erfolgreich zu bewerkstelligen, wie es überhaupt auch unter anderen Versuchsanwendungen mit Schwierigkeit verbunden ist, das Wachstum des Pilzes genügend kräftig zu erhalten. Dr. Netzs<sup>ch</sup> hat in neuerer Zeit so gearbeitet, daß er Kulturen von holzzerstörenden Pilzen auf Brot züchtete, auf das üppige Pilzmyzel Stücke von Filterpapier legte, auf dem die zu prüfenden, immun gemachten Holzstückchen lagen; zur Kontrolle wurden die Versuche mit ungetränkten Hölzern wiederholt.

Am ehesten wird man einige Beziehungen zur Praxis gewinnen, wenn man Parallelversuche mit Probehölzern ausführt, die mit bekannten Imprägniermitteln in ausgeprobten Konzentrationen behandelt wurden. Noch empfehlenswerter ist es hierbei, die zu prüfenden Abschnitte von Hölzern zu nehmen, die am Werkplatze selbst in normaler Weise konserviert wurden, weil da die in der Praxis übliche Zubereitung und Konzentration beibehalten worden ist.

Im Freien läßt sich ein forcerter Angriff trotz eines verwendeten Übermaßes von Pilzen nicht immer in kurzer Zeit erzielen. So wurden beispielsweise verschiedene mit Fluoriden und anderen Mitteln, wie Kupfervitriol, behandelte Holzabschnitte an zwei Orten (Krieglach und Schwarzenau) in Erdreich eingegraben und in die Gruben Stücke von total infizierten alten Holzabschnitten mit verstampft. Aber noch nach einem Jahre zeigte sich an keiner Stange irgendein nennenswerter Angriff.

Immerhin ist es manchmal möglich, durch solche orientierende Vorversuche zu ermitteln, ob das mit dem zu prüfenden Mittel imprägnierte Holz dem Pilzangriff widersteht oder nicht. Allerdings kann dann trotzdem der Erfolg in der Praxis ein anderer sein, weil es eben nicht möglich ist, die mannigfachen und komplizierten Verhältnisse des wirklichen Einbaues des Holzes im Hochbau, bei Schwellen oder Telegraphenstangen, Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen, Einfluß des Bodens usw. im Laboratorium nachzubilden. Überdies können solche Versuche auch nur mit verhältnismäßig kleinen Holzabschnitten durchgeführt werden.

Die Prüfarbeit im Laboratorium kann sich endlich noch in einer anderen Richtung bewegen. Die Wirkung eines Imprägniermittels ist noch nicht ausreichend genug, wenn es allenfalls nur anfänglich vermöge seiner sonst günstigen Zusammensetzung den Pilzangriff hinreichend abzuwehren vermag, es muß seine pilzwidrige Eigenschaft auch auf eine lange Zeit und im kräftigen Maße behalten. Es wird die anfängliche Wirkung nicht andauernd zeigen, wenn mit der Zeit ein erheblicher Verlust an wirksamer Substanz eintritt, was einerseits durch Verflüchtigung, andererseits durch Auslaugung oder Umsetzung des Imprägnierstoffes erfolgen kann. Aufschlüsse hierüber können teilweise wohl durch Laboratoriumsversuche erreicht werden, namentlich was die Verflüchtigung

des konservierenden Agens anbelangt. Solche Verhältnisse liegen z. B. vor bei Imprägnierungen, wo freie Fluß- oder Kieselflußsäure Verwendung findet; da wird man also durch fortgesetzte Beobachtungen namentlich Benutzung chemischer Analyse allenfalls in forciertter Weise untersuchen können, welchem Endpunkte man sich wegen der Verflüchtigung einzelner Bestandteile nähert, und welche antiseptische Wirkung die verbleibenden Reste noch aufweisen. Es könnte ja ein Mittel anfänglich ganz gut wirken und doch nach verhältnismäßig kurzer Zeit erheblich in der Wirkung nachlassen.

Eine wichtige Rolle spielt die Verflüchtigung beispielsweise auch in der Kreosotierung des Holzes. Man hat neuerer Zeit<sup>8)</sup> durch Analyse von Holzstücken aus älteren Stangen gefunden, daß die niedrig siedenden Anteile des Kreosotöles nach Jahren sich größtenteils verflüchtigt haben; nun muß diesen Bestandteilen ja gewiß auch eine kräftige antiseptische Wirkung zugeschrieben werden, namentlich wenn sie Phenole enthalten. Trotzdem aber dauern kreosotierte Stangen anerkanntermaßen außerordentlich lange aus, ein Beweis, daß nicht in den niedrig siedenden Teilen allein die konservierende Wirkung liegt, sondern an dieser jedenfalls auch gerade die hochsiedenden mitbeteiligt sind.

Eine gewisse Rolle bei der Verwendung von imprägniertem Holze, namentlich wenn es im Freien eingebaut ist, spielt die Auslaugung des Imprägniermittels durch Regen, überhaupt durch Feuchtigkeit. Das Auslaugen wird namentlich bei wasserlöslichen Stoffen befürchtet und häufig als Nachteil der Verwendung von Metallsalzlösungen angeführt. Man bemüht sich oft, die Frage der Auslaubarkeit der wasserlöslichen Imprägniermittel durch Laboratoriumsversuche näher zu untersuchen, um so über das zu erwartende Verhalten in der Praxis möglichst bald einen Aufschluß zu bekommen. Es scheint aber, daß die Auslaugung im praktischen Betriebe nicht so weit geht, als man es nach Laboratoriumsversuchen erwarten könnte. Nach Malenkovic<sup>9)</sup> sind die Befürchtungen betreffs der leichten Auslaubarkeit meist unbegründet, wie sich dies beispielsweise bei Bahnschwellen gezeigt hat, die mit dem leichtlöslichen Zinkchlorid imprägniert waren und das Mittel trotz andauernder Einwirkung der Tagwässer zurückhielten.

Die Auslaugung, die sich im Laboratorium beim Auswässern von imprägnierten Hölzern vollzieht, ist im allgemeinen wohl sicher eine weit größere, als sie in der Praxis wohl je vorkommt. Neuerer Zeit hat Dr. Netzscheck bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Fluoride der Frage der Auslaugung seine Aufmerksamkeit ebenfalls zugewendet und kommt hierbei auch zum Schluß, daß die Prüfung in dieser Weise eine viel zu streng sei, weil sie mit den unzweifelhaften Ergebnissen der Praxis nicht vereinbar wäre<sup>10)</sup>. Es ergab sich ihm beispielsweise, daß ky-

<sup>8)</sup> Recent tests of creosoted wood poles. F. L. Henley in „Procédés les plus nouveaux de conservation des poteaux en bois.“ Paris 1910. (II. Confér. intern. des techniciens des télégr. etc.

<sup>9)</sup> „Die Holzkonservierung im Hochbau,“ Seite 229.

<sup>10)</sup> Dr. Netzscheck. loc. cit. S. 142, 148.

anisierte Hölzchen nach dem Auslaugen nicht mehr immun waren, während die Praxis ja doch ergibt, daß kyanisierte Stangen eine recht gute Haltbarkeit aufweisen, trotzdem sie natürlich in Mitteleuropa den mannigfaltigsten Witterungseinflüssen jahrzehntelang ausgesetzt sind. Er erwähnt dabei auch, daß unter praktischen Verhältnissen die Auswaschung des eingeführten Mittels nicht die erste Rolle spielt. Nach allem geht in der Praxis die Auslaugung wohl in ganz anderer Weise vor sich, als bei Laboratoriumsversuchen. Es ist also bei dieser Frage große Vorsicht nötig, und Schlüsse auf die Praxis können nicht ohne weiteres aus solchen Versuchen gezogen werden.

Ich möchte da einige Beobachtungen aus der Praxis anführen, die zeigen, daß die Gefahr des Auslaugens auch bei wasserlöslichen Substanzen nicht allzu groß ist. Kupfervitriol, der ja unschwer in Wasser gelöst werden kann, wird aus den nach Boucheerie zubereiteten Stangen auch nach Jahrzehnten nicht ausgewaschen. Ich glaube, hiermit steht die bekannte Tatsache im Zusammenhang, daß die mit Kupfervitriol imprägnierten Holzsäulen gerade an ziemlich feuchten Standplätzen sich außerordentlich gut erhalten, weit besser, als an anderen trockneren Orten. Freilich mag da aber auch der Umstand mit hineinspielen, daß an solchen Orten allenfalls die richtigen Lebensbedingungen für gewisse holzzerstörende Pilze eben gerade wegen der ständigen Feuchtigkeit nicht vorhanden sind.

Ich hatte vor mehreren Jahren Gelegenheit, Beobachtungen über die Erhaltung des Kupfervitriols in alten Stangen zu machen. Es handelte sich gelegentlich anderer Untersuchungen<sup>11)</sup> um Abschnitte vom oberen und unteren Stammende von Telegraphensäulen, die bis an 30 Jahre in verschiedenen Strecken Österreichs im Boden gestanden hatten. Die Reaktion auf Kupfer mittels Ferrocyanikalium trat am Kopf- und Fußende fast durchgehends, wenn auch oft nur in schwacher Form, auf, obwohl die betreffenden Kiefern-, Fichten- und Tannensäulen durch Jahrzehnte hindurch den Einflüssen des Regens und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt gewesen waren. Im Jahre 1903 fand sich Gelegenheit<sup>12)</sup>, Abschnitte einiger noch älterer Fichtenstangen, die sich 48 Jahre lang zwischen Mödling-Laxenburg im Boden gut erhalten hatten, zu untersuchen; auch da konnte die Kupferreaktion noch recht gut und in großer Ausdehnung, bis in die äußersten Holzschichten reichend, wahrgenommen werden. Die Auslaugung des Kupfervitriols war also nur in sehr geringem Grade erfolgt.

Die Frage der Auslaugung kam neuester Zeit auch bei der Verwendung der Fluoride zur Sprache. Es handelt sich darum, ob das im Wasser lösliche Fluornatrium für Hölzer, die im Freien einzubauen waren, benutzt werden könnte, ohne daß erhebliche Nachteile durch das Auswaschen der Tagwässer entstünden. Es hat sich nun bei den von der österreichischen Telegraphenverwaltung durch-

<sup>11)</sup> Z. f. Post und Telegraphie. 1904. Nr. 16. „Welchen Einfluß übt die individuelle Beschaffenheit der imprägnierten Holzsäulen auf ihre Fäulnis aus?“

<sup>12)</sup> Z. f. Post und Telegraphie, 1903. Nr. 17. R. Nowotny, „Hohes Alter imprägnierter Telegraphensäulen.“

gefährten Imprägnierversuchen mit Fluoriden gezeigt, daß beispielsweise beim Verfahren nach Boucherie Fluoride und Flußsäure vom Holz stärker zurückgehalten werden als sonstige Bestandteile. Hieraus folgt also wohl, was auch Dr. Netzs ch aus seinen Versuchen folgert, daß die Holzmembran auch für leichter lösliche Stoffe eine stärkere Bindungsfähigkeit besitzt, so zwar, daß solche Stoffe, einmal aufgenommen, nicht so leicht wieder durch Auslaugung entfernt werden können. Dieser Umstand hat gerade für eine Verwendung des Fluor-natriums in der Imprägniertechnik wesentliche Bedeutung. Dieses Mittel, dessen antiseptische Wirkung nach den neueren mykologischen Untersuchungen nicht anzuzweifeln ist, läßt sich bei größerem Bedarfe zu billigen Preisen erhalten. Bisher hatte man gezögert, es für Hölzer im Freien anzuwenden, weil die Befürchtung des großen Verlustes durch Regen und feuchten Boden hervorgehoben wurde. Vielleicht ist dies aber nach dem Voranstehenden nicht begründet, und es wird abzuwarten sein, ob die in größerem Maßstabe hiermit imprägnierten Holzsäulen, die im österreichischen Verwaltungsgebiete zum Einbau gelangen, vorzeitig zugrunde gehen werden oder nicht.

Endlich wäre noch auf die möglichen Umsetzungen des Imprägniermittels hinzuweisen, die durch Bestandteile des Erdbodens namentlich bei Metallsalzen hervorgerufen werden können, und so in manchen Fällen frühe Unwirksamkeit des Imprägnierstoffes zur Folge haben. Diese Verhältnisse sind indes durch Laboratoriumsversuche nur sehr schwer zu fassen.

Wenn man nun das Wesentliche aus den voranstehenden Erörterungen zusammenfaßt, so muß vor allem erwähnt werden, daß das wichtigste Ergebnis der Laboratoriumsversuche in der Feststellung der pilzwidrigen Eigenschaft der neuen Imprägniermittel besteht. Solche nach neueren Methoden durchgeführte Untersuchungen liefern gut verwendbare Resultate, die, mit den Erfahrungen an bewährten alten Mitteln verglichen, im allgemeinen wohl ein Urteil darüber gestatten, ob die Verwendung des neuen Mittels zur Abwehr des Pilzangriffes von Erfolg begleitet sein dürfte oder nicht.

Ergänzen lassen sich die Beobachtungen durch Untersuchungen, die das Verhalten des Holzes gegen das neue Mittel hinsichtlich der Aufnahme und des Festhaltens zum Zwecke haben. Allerdings ist bei der allenfalls versuchten Übertragung der Laboratoriumsergebnisse auf die Praxis große Vorsicht am Platze.

Im großen und ganzen wird man aber heute wohl bei Anwendung von vorbereitenden Laboratoriumsversuchen gröbere Fehler bei der Einführung neuer Imprägniermittel vermeiden können, wenn dem antiseptischen Verhalten derselben besondere Beobachtung geschenkt wird, und das Mittel sich sonst als geeignet für die Zubereitung von Holz erwiesen hat. Freilich ist es uns heute trotz vielfacher Bemühungen ganz unmöglich, aus solchen Untersuchungen einen verlässlichen Schluß auf die Lebensdauer eines nach bestimmter Methode mit dem neuen Mittel behandelten Holzes zu ziehen. Heute bleibt in dieser Beziehung nichts anderes

übrig als abzuwarten, wie sich die Gebrauchs dauer in der Praxis wirklich ergeben wird.

Wie wichtig die Frage der voraussichtlichen Lebensdauer für die Praxis ist, wird nirgends bezweifelt. Leider läßt sich auch durch forcierten Pilzangriff heute noch kein brauchbares Ergebnis erreichen, weil selbst da der Erfolg unsicher bleibt. Hier liegt also noch ein weites Versuchsfeld vor uns. Indes kann wohl gehofft werden, daß eingehende Untersuchungen unter Heranziehung der neueren mykologischen und chemischen Methoden auch endlich Fortschritte zeitigen werden, die zum Unterschiede zur heutigen Situation einen Schluß auf die zu erwartende Dauerhaftigkeit des imprägnierten Holzes gestatten werden. [A. 62.]

## Bariumsulfat — eine plastische Substanz.

Von Dr. ALBERT ATTERBERG, Kalmar.

(Eingeg. 13/4. 1911.)

Wohl nur wenige Chemiker wissen, daß das Bariumsulfat, ein in all seinen Eigenschaften so wohl bekannter Stoff, ähnlich wie Ton plastisch ist.

Der Begriff Plastizität wird recht verschieden aufgefaßt. Man spricht sogar von (bei Druck) plastischen Felsmassen. Bei meinen Studien über die Plastizität der Tone (Chem.-Ztg. 1910, 369; Verhandlungen der zweiten internat. Agrogeologenkonferenz in Stockholm, S. 284) habe ich die Definition des Plastizität-begriffes gegeben, daß plastisch in ihrem Verhalten zu Wasser die Stoffe sind, die bei einem der „Fließgrenze“ nicht übersteigenden Wassergehalte sich zu Drähten ausrollen lassen. Für das quantitative Bestimmen des Plastizitätsgrades habe ich nämlich zwei Wassergehaltsgrenzen aufgestellt, die „Fließgrenze“ und die „Ausrollgrenze“. Plastische Stoffe sind plastisch formbar, da ihr Wassergehalt zwischen diesen beiden Grenzen liegt. Sind die Grenzen voneinander sehr entfernt, ist der Stoff hochplastisch. Wenn aber die Grenzen zusammenfallen, ist der Stoff nicht plastisch.

Bariumsulfat ist nach der obigen Definition ein plastischer Stoff. Für gewöhnliches, gefälltes Bariumsulfat fand ich die Fließgrenze bei 22 Teilen Wasser auf 100 Teile Sulfat und die Ausrollgrenze bei 14 T. Wasser auf 100 T. des Sulfates liegend. Das Bariumsulfat ließ sich somit bei Wassergehalten von 22 bis 14 T. Wasser zu Drähten ausrollen; und die „Plastizität“ war mithin 8. Das Sulfat verhält sich deshalb wie ein Ton der „zweiten Plastizitätsklasse“. Die „Klebegrenze“, d. h. die Grenze, da der Teig an Metallen zu kleben aufhört, lag bei 19, daher zwischen den beiden anderen Grenzen, wo auch die Grenze bei den schwereren Tonen liegt. Beim Austrocknen bekam aber der Sulfatteig nicht die feste Konsistenz der schwereren Tonen, sondern es ließen sich die getrockneten Stücke viel leichter zerdrücken.

Die Krystalle des Schwerspates, des Bariumsulfatminerals, zeigen eine sehr ausgeprägte Spaltbarkeit. Daher treten ebenfalls die Krystalle gern in platten Formen oder in Lamellen auf. Sonstige