

80er Jahre bis zu 18 M jetzt zum Stillstande kam, und mit steigendem Preise ist Zellstofffabrikation auch schon in holzarmen Ländern möglicherweise rentabel, wenn die Hilfsstoffe billig sind, gute Arbeitskräfte oder entsprechender Zollschatz vorhanden ist. Das beweist Deutschland, das mehr als die Hälfte seines Holzbedarfes durch Einfuhr deckt. Abwandern der Erzeugung nach anderen Ländern würde auch den Arbeitsmarkt beeinflussen, denn die Statistik zeigt für Deutschland, daß pro 1000 tons Jahreserzeugung ungefähr 25 Arbeiter mit ungefähr 27 000 M Jahreslöhnen benötigt werden. In anderen Ländern, wo noch größere Leutenot herrscht, versucht man, mit weniger Leuten durchzukommen und behilft sich mit mehr mechanischen Einrichtungen, aber die Jahreslohnsommen sind auch dort nicht sehr unähnlich der deutschen, wie es Ermittlungen der nordamerikanischen Bundesbehörden zeigten. Jede Wanderung der Zellstoffindustrie ist deshalb auch für das Erwerbsleben der betreffenden Länder von großer Bedeutung.

Erfahrungen aus der Praxis der Holzimprägnierung mit Fluoriden.

Von ROBERT NOWOTNY, Oberbaurat, Wien.

(Eingeg. 8./10. 1913.)

Die Erkenntnis, daß mit der Konservierung des Holzes gegen Fäulnis bedeutende wirtschaftliche Erfolge verknüpft seien, hat namentlich in den letzten Jahrzehnten zahlreiche

Vorschläge gezeitigt, die auf eine möglichst lange Erhaltung des Holzes hinielen. Aus der Überfülle der Schutzverfahren haben sich allerdings nur wenige den Anforderungen einer größeren Haltbarkeit des Holzes gewachsen gezeigt, das ist die kleine Zahl der altbekannten und erprobten Verfahren, die heute in größerem Maße zur Konservierung des Holzes Verwendung finden. Seitdem nun namentlich in den letzten zwei Jahrzehnten die wissenschaftlichen Grundlagen der Holzimprägnierung näher untersucht wurden, erfolgen auch die Vorschläge von neuen Holzschutzmitteln nicht mehr planlos wie ehemals, man bemüht sich, doch zumeist nur Verfahren anzuempfehlen, die nach dem heutigen Stande der Imprägniertechnik einen Erfolg versprechen.

Zu solchen Imprägniermitteln gehören die Fluoride, die vermöge ihrer stark antiseptischen Eigenschaften von vornherein als brauchbar und wirksam angesehen werden können. Ihre Verwendung zur Immunisierung von Holz reicht mehr als ein Jahrzehnt zurück. Namentlich früh wurden fluorhaltige Verbindungen in Österreich als Schutzmittel gegen holzerstörende Pilze benutzt; so hat die österreichische Heeresverwaltung bereits vom Jahre 1900 an Fluoride mit bestem Erfolge zum Schutze von Bauhölzern gegen Hausschwammangriffe zur Anwendung gebracht¹⁾.

¹⁾ Siehe R. Nowotny, „Die Verwendung von Fluoriden zur Bekämpfung des Hausschwammes.“ Chem.-Ztg. Cöthen 1911, Nr. 61, S. 546.

Tabelle I

über das Verhalten der mit Fluoriden zubereiteten Holzstangen in der Telegraphenstrecke Brünn—Nezamislitz (Mähren).

Fortlaufende Nr.	Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirksamen Stoffes in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Jahr der Beobachtung	Dauer der Beobachtung in Jahren	Stück	Ergebnis der im Jahre 1912 vorgenommenen Holzuntersuchung			
												Holz ganz gesund	Schwacher Holzangriff	Starker Holzangriff	Stange muß ausgewechselt werden
												bei Stück			
1	Saures Zinkfluorid	Tränkung am Fußende (2 m hoch)	2 ¹ / ₂ —8 ¹ / ₂ Tage eingestellt in wässrige Zinkfluoridlösung (etwas freie HF vorhanden)	Kiefer	40—60 kg im Stammende	ZnF ₂ · 2HF 3—4,8 kg	3—4,8	1905	1912	7	50	27	3	16	4 (8%)
2	dto.	dto.	dto. 8—9 Tage Tränkungsdauer	Kiefer	ca. 60 kg im Stammende	ZnF ₂ · 2HF 4,8 kg	4,8	1906	1912	6	44	44	—	—	—
3	dto.	dto.	dto. 13—14 Tage getränkt	Kiefer	ca. 75 kg im Stammende	ZnF ₂ · 2HF 6 kg	6	1906	1912	6	46	—	7	36	3 (6,5%)
4	dto.	dto.	dto. 2 ¹ / ₄ —4 ¹ / ₂ Tage getränkt	Lärche	40—50 kg im Stammende	ZnF ₂ · 2HF 3—4 kg	3—4	1905	1912	7	52	46	—	—	6 (11,5%)
5	Saures Zinkfluorid	Tränkung des ganzen Stammes	Wässrige Zinkfluoridlösung ca. 10° Bé. (6,5% Salzgehalt), 24 Stunden kalt getränkt	Kiefer	25 kg	ZnF ₂ · 2HF 1,6 kg	1,6	1908	1912	4	12	12	—	—	—
6	dto.	à la Boucherie	Wässrige Zinkfluoridlösung von 3,5—4° Bé. (2,4—2,7% ZnF ₂ · 2HF mit hydrostatischem Druck eingepreßt)	Kiefer	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1 kg	8,1	1908	1912	4	14	13	1	—	—
7	Zinkchlorid	dto.	ZnCl ₂ -Lösung von 4—4,2° Bé.	Kiefer	300 kg	ZnCl ₂ 9,3	2,7	1908	1912	4	46	44	—	2	—
8	Kupfervitriol	dto.	Einpressen von 1,5% CuSO ₄ -Lösung mit hydrostatischem Druck	Kiefern Fichten	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	bis 1912	6	Gesamt- abfall nach	1 Jahre 2,7% 2 Jahren 10,6% 3 „ 23,9% 4 „ 30,1% 5 „ 35,4% 6 „ 38,4%			

Auf die Eignung der Fluoride zur Holzkonservierung hat namentlich der österreichische Pionierhauptmann B a s i l i u s M a l e n k o v i c in seinem 1906 erschienenen Buche: „Die Holzkonservierung im Hochbau,“ hingewiesen. Auf Grund der von M a l e n k o v i c gegebenen Anregungen entschloß sich die österreichische Staatstelegraphenverwaltung, seit dem Jahre 1907 Fluoride versuchsweise mittels verschiedener Verfahren zur Imprägnierung von hölzernen Telegraphenstangen anwenden zu lassen, nachdem Vorversuche in kleinerem Maßstabe schon in den Jahren 1905 und 1906 ausgeführt worden waren. Da seit 1907 jährlich mehrere tausend Holzstangen mit Fluoriden zubereitet wurden, die dann in verschiedenen Telegraphen- und Telefonstrecken zum Einbau kamen, hat sich die Verwaltung ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial geschaffen, wie es in solchem Umfange und in dieser Mannigfaltigkeit nicht gleich wieder anderswo zur Verfügung stehen dürfte. Über die eingebauten, mit Fluorverbindungen imprägnierten Hölzer werden jährliche Aufzeichnungen geführt, so daß nach Ablauf einer Reihe von Jahren an der Hand dieser Statistik wohl ein gut begründetes Urteil über den Wert der Fluoridimprägnierung abgegeben werden kann.

Die zuerst eingebauten Holzstangen, die mit Z i n k - f l u o r i d konserviert wurden, stammen aus dem Jahre 1905; die letzten statistischen Aufzeichnungen ergibt das Jahr 1912, es erstrecken sich also die Erfahrungen über einen Zeitraum von 7 Jahren, der immerhin lang genug ist, um die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse als berechtigt erscheinen zu lassen. Der Ablauf dieser Beobachtungsperiode schien mir daher geeignet, um weiteren Kreisen über die Erfolge, die mit der Fluoridimprägnierung bisher in der Praxis erzielt wurden, Mitteilung zu machen. Es soll

nicht Aufgabe dieser Zeilen sein, über die verschiedenen zur Anwendung gekommenen Verfahren und Mittel Einzelheiten zu bringen, in Kürze wird hierauf bei der Besprechung der Ergebnisse der Fluoridimprägnierung zurückgekommen werden; im übrigen verweise ich in dieser Richtung auf die darauf bezüglichen Veröffentlichungen der letzten Jahre²⁾.

Die ältesten Erfahrungen liegen, wie oben erwähnt wurde, über die bei den Vorversuchen in den Jahren 1905 und 1906 gesetzten Telegraphenstangen vor; ihre Zahl ist allerdings nicht sehr groß, aber die daran gemachten Beobachtungen sind deshalb interessant, weil diese Hölzer in einer Strecke zum Einbau gelangten, die von holzerstörenden Pilzen stark verseucht ist, weshalb die dort verwendeten, mit Kupfervitriol nach Boucherie imprägnierten Holzstangen nur kurze Standdauern aufwiesen. Die Strecke eignet sich daher sehr gut für Versuchszwecke, weil außerordentlich kräftige Angriffe der Holzzerstörer vorliegen. Die Ergebnisse der Beobachtung an den dort eingebauten Stangen sind in der Tabelle I (Pos. 1—4) zusammengefaßt worden; die Einzelheiten über die Art der Imprägnierung sind dort zu entnehmen. Die zu diesen Tränkungsversuchen verwendete s a u r e Z i n k f l u o r i d l ö s u n g war durch Auflösen von Zinkabfällen in 5%iger Flußsäure er-

²⁾ R. N o w o t n y, „Fluoride als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste.“ Österr. Chem.-Ztg. 1908, Nr. 12.

R. N o w o t n y, „Verhalten der Fluoride bei der Holzkonservierung.“ Österr. Chem.-Ztg. 1910, Nr. 7.

R. N o w o t n y, „Zur Holzkonservierung mit Fluoriden.“ Österr. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 8.

R. N o w o t n y, „Konservierung hölzerner Leitungsmaste durch Tränkung mit Fluoriden.“ Elektrotechnik und Maschinenbau. Wien 1910, S. 491.

Tabelle II

über das Verhalten der auf dem Versuchsfelde in Krieglach (Steiermark) befindlichen Stangenabschnitte, eingesetzt 1909, untersucht 1913.

Fortlaufende Nummer	Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des Antiseptikums in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Erzeugungsjahr der Holzstangen	Holzgattung	Stangenabschnitt stammt	Ergebnis der Untersuchung nach 4jährigem Einbau			
										Holz vollkommen gut erhalten	Stellenweise Pilzbelag (Holz darunter gut erhalten)	Kleinere Stellen des Holzes von Fäulnis ergriffen	Sehr starke Fäulnis an der Grenzzone zwischen Tag und Nacht, Stange auszuwechseln
1	—	—	Nicht imprägniertes Holz	—	—	—	1908	Fichte roh	vom Stammende (St) von der Mitte (M)			I	I
2	—	—	—	—	—	—	1908	Rotlärche roh	St M			II	
3	Kupfervitriol	nach Boucherie	1,5% CuSO ₄ -Lösung	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	Kiefer	St M M			I	I*)
4	Zinkchlorid	dto.	Zinkchloridlösung von 4—4,2° Bé.	300 kg	ZnCl ₂ 9,3	2,7	1907	Fichte	St M vom Zapfende (Z)				I*)
5	Saures Zinkfluorid	Tränkung	Zinkfluoridlösung 5,5 Bé., Tränkungsdauer 7 Tage	70 kg	ZnF ₂ · 2HF 2,5	2,5	1908	Kiefer	St Z				I
6	dto.	dto.	dto.	29 kg	ZnF ₂ · 2HF 1	1	1908	Fichte	St Z				I
7	dto.	Boucherie	Zinkfluoridlösung, 3,5—4° Bé. (2,4—2,7% ZnF ₂ · 2HF)	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1	8,1	1908	Kiefer	St Z				I
8	Zinkfluoride (Natriumfluorid-Zinkchlorid)	dto.	Verfahren Bas. Malenkovic. Imprägnierlösung durch Mischung von ZnCl ₂ + NaF (3,5—3,8° Bé.)	300 kg	ZnF ₂ , (ZnF) ₂ O, 6	8	1908	Kiefer	St M M			I	I
9	Natriumfluorid	dto.	Natriumfluoridlösung 2,5%, 2,6—3° Bé.	300 kg	NaF 7,5	10	1909	Fichte	St Z			II	

*) Stangenstumpf ist bei mäßigem Seitendruck ganz umgebrochen.

halten worden³⁾. Einer Erläuterung bedarf noch der in der Tabelle vorkommende Ausdruck *antiseptische Kraft*. Die Aufstellung dieses Begriffes fußt auf mykologischer Grundlage. Um 100 ccm Nährgelatine bei Zusatz von Mycel des Schimmelpilzes *Penicillium glaucum* pilzfrei zu erhalten, seien p Gramm eines bestimmten Antisepticums erforderlich; wenn nun 1 cbm Holz (in den hier zu betrachtenden Fällen Langholz in Form von Leitungsmasten) z Kilogramm dieses Antisepticums aufgenommen hätte, so ergibt sich die antiseptische Kraft für dieses Mittel und Verfahren zu $\frac{z}{p}$ ⁴⁾⁵⁾. Die Haltbarkeit imprägnierter Hölzer wird nun von der Größe der antiseptischen Kraft abhängen und im allgemeinen mit deren Zunahme wachsen.

Aus der Tabelle I sieht man, daß sich diese lediglich am Stammende zubereiteten Hölzer recht gut erhalten haben. Zum Vergleiche wurden unter P. 8 die korrespondierenden Daten für Telegraphenstangen aus demselben Verwendungsgebiete eingetragen, die mit Kupfervitriol nach der Methode Boucheries imprägniert worden waren. Während binnen 6 Jahren von derartigen Stangen schon 38,4% wegen gänzlicher Fäulnis ausgewechselt werden mußten, belief sich dort der Gesamtabfall der mit Zinkfluorid getränkten Stangen während 6 und 7 Jahren durchschnittlich nur auf 3 und 10%, betrug daher nur $\frac{1}{13}$ und $\frac{1}{4}$ des ersteren. Später wurden in dieser Strecke noch einige Stangen eingebaut, die bei den weiteren, in größerem Maßstabe ausgeführten Versuchen mit Zinkfluorid getränkt, oder nach Boucheries Methode imprägniert worden waren. Auch diese Stangen haben sich in der 4jährigen Beobachtungszeit sehr gut erhalten; während die mit Kupfervitriol konservierten Stangen in diesem Zeitabschnitte bereits zu 30% gänzlich unbrauchbar geworden waren, zeigten die mit Fluoriden behandelten Hölzer noch keinen Abfall.

Stangen, deren Zubereitung mit Zinkchlorid erfolgt war (P. 7), zeigten während der 4 Jahre teilweise starken Holzangriff.

Den außerordentlich heftigen Einwirkungen der Fäulnispilze in dieser Strecke hielten nur die mit Teeröl imprägnierten Masten stand; in dem Beobachtungsgebiete wurden seit 1905–1911 zusammen 3863 Stück kreosotierter Holzstangen eingebaut; bis zum Jahre 1912 war kein Ersatz derselben wegen Holzfäulnis notwendig geworden.

Um in möglichst kurzer Zeit ein Bild der Wirksamkeit der Fluoridimprägnierung zu gewinnen, wurden vergleichende Versuche an 2 Stellen eingeleitet, wobei aber nicht die normalen, im allgemeinen doch nur langsam wirkenden Verhältnisse der Holzfäulnis in Leitungsstrecken herrschten, sondern wo ein gesteigerter Angriff von Holzzerstörern absichtlich bewerkstelligt wurde. Es geschah dies dadurch, daß man Stangenabschnitte von 2,5 m Länge auf Versuchsfeldern mit dem unteren Ende in den Boden einsetzte, dabei also die üblichen Einbauverhältnisse von Masten nachahmte. Jede Stangengrube wurde mit Holzabfällen ausgefüllt, die von holzerstörenden Pilzen reichlich bedeckt waren; so kamen die Abschnitte förmlich in Pilzherde zu stehen.

Über die Ergebnisse dieser vergleichenden Versuche geben die Tabellen II und III näheren Aufschluß. Auf beiden Versuchsplätzen beziehen sich die Beobachtungen auf einen Zeitraum von 4 Jahren. Von jeder der verschieden zubereiteten oder rohen Holzstangen wurden 2–3 Abschnitte hergestellt, um reichlicheres Material zu erhalten; die zusammengehörigen Abschnitte sind in den Tabellen unter je einer Post eingetragen. Da rohe oder imprägnierte Holzmasten vor ihrem Einbaue behufs gehöriger Austrocknung längere Zeit an der Luft lagern sollen, fällt das Einbaujahr bei vielen der Versuchsstücke nicht mit dem Erzeugungsjahr der Stange zusammen.

³⁾ R. Knabe, Verwendung von Fluoriden zur Tränkung von Telegraphen-Rohsäulen. Zeitschr. f. Post u. Telegraphie. Wien 1907, Nr. 30.

⁴⁾ R. Nowotny, „Über die voraussichtliche Lebensdauer imprägnierter Holzmasten.“ Elektrot. Zeitschr. Berlin 1912, S. 976.

⁵⁾ Bas. Malenkovic, „Über den Zusammenhang zwischen der Zufuhr von Antisepticum und der Lebensdauer bei imprägnierten Holzmasten. Elektrot. Zeitschr. Berlin 1913, H. 16.

Die erwähnte vierjährige Beobachtungsdauer hat, wie die Tabellen zeigen, hingereicht, um die Unterschiede in der Haltbarkeit der verschiedenen Stangen deutlich erkennen zu lassen. Betrachtet man vorerst die Ergebnisse der Tabelle II, so findet man, daß sich die rohen Fichtenstangen, dann die nach der Methode Boucheries mit Kupfervitriol und die mit Zinkchlorid nach demselben Verfahren imprägnierten Stangen am schlechtesten erhalten hatten. Einzelne dieser Abschnitte waren so stark durchgefault, daß ein mäßiger Seitendruck genügte, um sie umzubringen. Der außerordentlich starke Verfall dieser Holzabschnitte mag teilweise dadurch hervorgerufen worden sein, daß die Hölzer auf diesem Versuchsfelde nur 25–30 cm tief in den Boden eingesetzt worden waren; hier konnte also ein Fäulnisangriff auch vom untersten Stangenende aus erfolgen. Der Boden am Versuchsfelde war sandig und schottrig, in tieferen Schichten ziemlich feucht.

Etwas besser als die vorerwähnten Stangen hat sich die Lärche gehalten, die in Österreich bekanntlich in Form der alpinen Rotlärche ein verhältnismäßig widerstandsfähiges Material darstellt.

Wesentlich günstiger sind im allgemeinen die Beobachtungen an den mit Fluoriden behandelten Stangen; die Erscheinungen der starken Fäulnis treten auffallend zurück, nur dort, wo die Zufuhr an Antisepticum verhältnismäßig zu gering ist, wie bei einzelnen Tränkungen (P. 6) wird durchgängig kurze Haltbarkeit festgestellt, ein Ergebnis, das in Anbetracht der geringen antiseptischen Kraft der hierbei verwendeten Flüssigkeitsmengen ohne weiteres erklärlich ist. Die Hölzer, bei denen die Fluoridzufuhr ausreichend war, um höhere Werte der antiseptischen Kraft zu ergeben, zeigen eine weit größere Widerstandskraft gegen Holzfäulnis; im allgemeinen erscheint hier das Holz gut erhalten oder nur in geringem Maße von Fäulnis ergriffen. Wenn hierbei auch vereinzelt Stangenabschnitte dem Verfall anheimfielen, die nach der Methode Boucheries – Verdrängung des Pflanzensaftes durch hydrostatischen Druck – zubereitet worden waren, so darf nicht außer acht bleiben, daß bei diesem Verfahren nicht in allen Fällen eine ganz verlässliche Durchtränkung der Splintschicht mit Imprägnierflüssigkeit erreicht wird; namentlich an Stellen mit verletzter oder fehlender Rinde können größere Lücken in der zu schützenden, mit Antisepticum zu tränken Zone entstehen, die dem Angriffe holzerstörender Pilze geringen Widerstand entgegensetzen.

Reichlicheres Versuchsmaterial stand auf dem zweiten Versuchsfelde (in Schwarzenau, siehe Tabelle III) zur Verfügung. Die Stangenabschnitte standen hier ebenfalls in sandigem, ziemlich feuchtem Boden; Gelegenheit zur Auslaugung wasserlöslicher Metallsalze war also reichlich vorhanden. Die Abschnitte waren etwas tiefer (50 cm) in den Boden eingesetzt als in Krieglach, weshalb vom untersten Ende her nur ein geringer Fäulnisangriff stattfinden konnte.

Die hier gefundenen Ergebnisse bestätigen die früher gemachten Beobachtungen. Man sieht, daß sich Holz, dem eine genügende Menge von Fluoriden zugeführt wurde, durchgehends wesentlich besser erhält, als wenn es mit Kupfervitriol oder Zinkchlorid imprägniert worden wäre. Stärkerer Fäulnisangriff des Holzes wird dort wahrgenommen, wo bei der Tränkung mit Fluoriden geringere Mengen des Antisepticums in das Holz eingebracht werden; namentlich die Fichte nimmt bekanntlich verhältnismäßig wenig Imprägnierflüssigkeit auf. Die nach dem Verfahren von Boucherie mit Fluoriden zubereiteten Stangen haben sich fast durchgehends gut erhalten; ähnlich wäre das der Fall gewesen, wenn man etwa durch Imprägnierung im Kessel größere Flüssigkeitsmengen ins Holz eingepreßt hätte.

Bei der in den Tabellen II und III zum Ausdruck kommenden Standdauer der wegen Fäulnis auszuwechselnden Stangen darf nicht außer acht gelassen werden, daß dieselben unter normalen Verhältnissen in Telegraphenlinien eingesetzt, sich voraussichtlich entschieden länger erhalten hätten. Hier liegen eben Einbauverhältnisse mit derart gesteigerten Pilzangriffen vor, wie sie für gewöhnlich in der Linie kaum irgendwo wieder vorkommen. Es sollte eben

durch den Vergleich in abgekürzter Zeit das relative Verhältnis der Widerstandsfähigkeit ermittelt werden.

Am maßgebendsten für die Beurteilung der Wirksamkeit der Fluoridimprägnierung werden aber Beobachtungen sein, die an größeren Mengen der in Telegraphen- und Telefonlinien eingebauten Stangen gesammelt wurden. Über derartige Erfahrungen, die sich über einen Zeitraum von 3 und 4 Jahren erstrecken, verfügt aber bereits die öster-

reichische Telegraphenverwaltung. Der erwähnte Zeitabschnitt ist, wie sich aus den statistischen Angaben zeigt, auch hier hinreichend lang, um die Unterschiede in der Haltbarkeit der mit Fluoriden und anderen Konservierungsmitteln zubereiteten Hölzern deutlich hervortreten zu lassen. Die betreffenden Ergebnisse resultieren aus Beobachtungen an mehreren tausend Stangen, die nach bestimmten Verfahren mit Fluoriden zubereitet wurden.

Tabelle III

über das Verhalten der auf dem Versuchsfelde in Schwarzenau (Nieder-Österreich) befindlichen Stangenabschnitte, eingesetzt 1909, untersucht 1913.

Fortlaufende Nummer	Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des Antiseptikums in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Erzeugungsjahr der Holzstangen	Holzgattung	Stangenabschnitt stammt	Ergebnis der Untersuchung nach 4jährigem Einbau			
										Holz vollkommen gut erhalten	stellenweise Pilzbelag (Holz darunter gut erhalten)	Kleinere Stellen des Holzes von Fäulnis ergriffen	Sehr starke Fäulnis, schon Tag und Nacht, Stange auszuwechseln
1	—	—	Nicht imprägniertes Holz	—	—	—	1909	Rohe Kiefer	vom Stammende (St)				
									von der Mitte (M)				
									vom Zapfende (Z)				
2	—	—	dto.	—	—	—	1909	Rohe Fichte	St				
									M				
									Z				
3	Kupfervitriol	à la Boucherie	1,5 % CuSO ₄ -Lösung	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	Kiefer	St				
									M				
									Z				
4	—	dto.	dto.	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	Fichte	St				
									M				
									Z				
5	Zinkchlorid	dto.	Zinkchloridlösung von 4—4,2° Bé.	300 kg	ZnCl ₂ 9,3	2,7	1907	Kiefer	St				
									M				
									Z				
6	dto.	dto.	dto.	300 kg	ZnCl ₂ 9,3	2,7	1907	Fichte	St				
									M				
									Z				
7	Saures Zinkfluorid	Tränkung	Zinkfluoridlösung 10° Bé., 24 Stunden kalt getränkt	25 kg	ZnF ₂ · 2HF 1,6	1,6	1907	Kiefer	St				
									M				
									Z				
8	dto.	dto.	Zinkfluoridlösung 5,5° Bé. Tränkungsdauer 7 Tage	70 kg	ZnF ₂ · 2HF 2,5	2,5	1908	Kiefer	St				
									M				
									Z				
9	dto.	dto.	dto.	70 kg	ZnF ₂ · 2HF 2,5	2,5	1909	Kiefer	St				
									M				
									Z				
10	dto.	dto.	Zinkfluoridlösung 10° Bé., 24 Stunden kalt getränkt	10 kg	ZnF ₂ · 2HF 0,6	0,6	1907	Fichte	St				
									M				
									Z				
11	dto.	dto.	Zinkfluoridlösung 5,5° Bé., Tränkungsdauer 7 Tage	29 kg	ZnF ₂ · 2HF 1	1	1908	Fichte	St				
									M				
									Z				
12	dto.	dto.	dto.	29 kg	ZnF ₂ · 2HF 1	1	1909	Fichte	St				
									M				
									Z				
13	dto.	Boucherie	Zinkfluoridlösung 3,5—4° Bé. (2,4—2,7 % ZnF ₂ · 2HF)	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1	8,1	1907	Kiefer	St				
									M				
									Z				
14	dto.	dto.	dto.	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1	8,1	1908	Kiefer	St				
									M				
									Z				
15	dto.	dto.	dto.	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1	8,1	1907	Fichte	St				
									M				
									Z				
16	dto.	dto.	dto.	300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1	8,1	1908	Fichte	St				
									M				

Fortlaufende Nummer	Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des Antiseptikums in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Erzeugungsjahr der Holzstangen	Holzgattung	Stangenabschnitt stammt	Ergebnis der Untersuchung nach 4jährigem Einbau				
										Holz vollkommen gut erhalten	stellenweise Pilzbelag (Holz darunter gut erhalten)	Kleinere Stellen des Holzes von Fäulnis ergehen	Sehr starke Fäulnis an der Grundfläche und nach Stange auszuweichen	
17	Natriumfluorid	Boucherie	Natriumfluoridlösung, 2,6—3° Bé. (2,5%)	300 kg	NaF 7,5	10	1908	Kiefer	St M Z					I
18	dto.	dto.	dto.	300 kg	NaF 7,5	10	1908	Fichte	St M Z					
19	Natriumfluorid-Zinkchlorid	dto.	Verfahren Bas. Malenkovic. Imprägnierlösung durch Mischen von ZnCl ₂ u. NaF, 8,5—3,8 Bé.	300 kg	ZnF ₂ , (ZnF) ₂ O 6	8	1909	Kiefer	St M Z					
20	dto.	dto.	dto.	300 kg	ZnF ₂ , (ZnF) ₂ O 6	8	1909	Fichte	St M Z					I
21	Bellit	Tränkung	2,25%ige Lösung von Bellit, (2,5° Bé.), 7 Tage getränkt, Bellit ist NaF + Dinitrophenol-anilin	21 kg	Bellit 0,5	1,5	1909	Fichte	St M Z					

Die Tabelle IV gibt Aufschluß über die Erfolge, die in einigen Teilen Böhmens mit Holzstangen gemacht wurden, bei deren Konservierung als fäulniswidriges Mittel Zinkfluorid, nach dem Vorschlage von Malenkovic durch Zuführung eines Gemisches von Natriumfluorid und Zinkchlorid gebildet, zur Anwendung kam. Zum Vergleiche sind in der Tabelle die jährlichen Abfälle angeführt, die durch Fäulnis an boucherisierten Telegraphenstangen beobachtet wurden, die man in den gleichen Beobachtungsgebieten eingestellt hatte. Man sieht, daß der Abfall an den mit Zinkfluorid zubereiteten Stangen während dreier Jahre nur gering ist (0,16%) und weniger als $\frac{1}{6}$ von jenem beträgt, der an den nach Boucherie imprägnierten Hölzern (1,04%) beobachtet werden kann.

Vergleichsweise sei noch angeführt, daß in den Jahren 1909, 1910 und 1911 in denselben Leitungsstrecken mit Teeröl imprägnierte Holzstangen eingebaut wurden, und zwar 3615, 5031 und 3836 Stück, wovon bis zum Jahre 1912 kein Abfall eintrat; diese Stangen waren nach dem Rütgers-Heiseschen Sparverfahren mit durchschnittlich 100 kg Kreosotöl pro Kubikmeter durchtränkt worden.

Ein großer Teil der bei den verschiedenen Imprägnierungsversuchen der letzten Jahre mit Fluoriden konservierten

Stangen wurde in Niederösterreich eingebaut. Die Einzelheiten hierüber sind der Tabelle V zu entnehmen. Auch hier zeigt es sich, daß der durch Holzfäulnis hervorgerufene Abfall bei den mit verschiedenen Fluoriden behandelten Stangen erheblich geringer ist als bei den mit Kupfervitriol imprägnierten im selben Zeitraum. Mit Zinkfluoriden imprägnierte Stangen haben im Verlaufe von 4 Jahren einen Gesamtabfall von 7,12% ergeben, während an den mit Kupfervitriol konservierten Leitungsmasten innerhalb desselben Zeitraumes ein Abfall von 16,19% beobachtet werden konnte. Der Abfall bei den mit Fluoriden zubereiteten Hölzern war daher kaum halb so groß wie bei den nach Boucherie imprägnierten. Hier muß zur Aufklärung dieses Abfalles noch erwähnt werden, daß ein nicht unbeträchtlicher Anteil der beobachteten Holzstangen mit Fluoriden getränkt worden war, und zwar wie sich dann im Verlaufe der Versuche ergab, namentlich bei den Fichten mit nicht zureichenden Mengen des Antiseptikums. Die derart zubereiteten Hölzer werden naturgemäß rascher durch Fäulnis zugrunde gehen; da nun der Anteil an getränkten Stangen in den Beobachtungsjahren ziemlich erheblich war — er betrug zwischen $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ der jährlich zubereiteten Gesamt-

Tabelle IV

über das Verhalten von Holzstangen, die mit Natriumfluorid-Zinkchlorid imprägniert wurden. (Eingebaut in Nord- und Mittelhöhen)

Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirkenden Stoffes in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Stück	Hiervon Abfall während des		
									1.	2.	3.
									Jahres nach dem Einbau		
									Stück		
Natriumfluorid Zinkchlorid (Zinkfluoride)	Kesselimprägnierung	Imprägnierlösung erhalten durch Mischung kalter Lösungen von NaF und ZnCl ₂ , Gemisch enthält ca. 1,75% NaF und 1,75% ZnCl ₂ (4—4,2° Bé.). (Verfahren Bas. Malenkovic)	zumeist Fichten (8 m lang)	150—180 kg je 2,6—3,3 kg NaF und ZnCl ₂	$\begin{matrix} \text{ZnF}_2, \\ \text{Zn} - \text{F} \\ \text{O} \\ \text{Zn} - \text{F} \\ 3 - 3,6 \text{ kg} \\ \text{cbm} \end{matrix}$	4—4,8	1909	1252	—	—	2
							1910	2808	—	—	
							1911	4070	—	—	
							Zus.	8130			2 (0,16%)
Kupfersulfat	ala Boucherie	Einpressen von 1,5% CuSO ₄ -Lösung mit hydrostatischem Druck	Kiefern Fichten	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	10983	7 (0,06%)	22 (0,20%)	86 (0,78%)

Gesamtabfall in 3 Jahren 1,04%.

menge — so ist es erklärlich, daß ein großer Teil des wahrgenommenen Abfalles auf Rechnung dieser getränkten Stangen zu setzen ist. Ein Auseinanderhalten aller verschiedenen Zubereitungsarten in der Statistik ist aber in der Praxis wegen der komplizierten Verhältnisse kaum durchführbar. Man kann also annehmen, daß die Ergebnisse mit der Fluoridimprägnierung noch wesentlich günstiger ausfallen würden, wenn man die nicht genügend getränkten Masten ausgeschieden hätte.

Bei der Imprägnierung mit Natriumfluorid, wo keine Tränkung vorgenommen wurde, konnten günstigere Gesamtergebnisse festgestellt werden; in der dreijährigen Beobachtungszeit belief sich der Gesamtabfall auf 3,71%,

während die nach Boucherie mit Kupfersulfat behandelten Stangen einen dreimal so großen Abgang aufwiesen.

Am Schlusse der Tabelle V sind noch die Erfahrungen angeführt, die man im niederösterreichischen Beobachtungsgebiet mit kreosotierten Holzstangen innerhalb 4 Jahren gemacht hat; die große Haltbarkeit derselben erklärt sich ohne weiteres aus der hohen antiseptischen Kraft des reichlich aufgewendeten Kreosotöls.

Die in den letzten Jahren mit Bellit imprägnierten Stangen, deren Einbau auch in Niederösterreich erfolgte, sind in der Tabelle nicht enthalten, weil seitdem noch zu kurze Zeit verflossen ist.

Endlich wäre bezüglich der in Niederösterreich ge-

Tabelle V

über das Verhalten von Holzstangen, die mit verschiedenen Fluoriden imprägniert und in Niederösterreich eingebaut wurden.

Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirksamen Stoffes in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Stück	Hiervon Abfall während des						
									1.	2.	3.	4.			
									Jahres nach dem Einbaue						
									Stück						
Saures Zinkfluorid (ZnF ₂ · 2HF) A)	1) Tränkung	Wässrige Zinkfluoridlösung, ca. 10° Bé. (6,5 % Salzgehalt) 24 Stunden kalt getränkt	zumeist Kiefern, ein Teil Fichten	25 kg	ZnF ₂ · 2HF 1,6 kg	1,6	1908	2434			68	122			
	2) nach Boucherie	Wässrige Zinkfluoridlösung von 3,5—4° Bé. (2,4—2,7 % ZnF ₂ · 2HF) mit hydrostatischem Druck eingepreßt		300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1 kg	8,1									
Zinkfluoride B)	1) Tränkung	Zinkfluoridlösung von 5,5° Bé. (3,7 % ZnF ₂ · 2HF) Tränkungsdauer 7 Tage		bei Kiefer 70 kg, bei Fichte 29 kg	ZnF ₂ · 2HF bei Kiefer 2,5 kg, bei Fichte 1 kg	2,5 1	1909	977			8	zus. 122 (5,01 %)			
	2) nach Boucherie	(s. Post 2 von A)		300 kg	ZnF ₂ · 2HF 8,1 kg	8,1									
	3) nach Boucherie	Verfahren Bas. Malenkovic. Imprägnierlösung durch Mischen von ZnCl ₂ und NaF-Lösung erhalten (je ca. 1,75 %) 3,5—3,8° Bé.		300 kg	ZnF ₂ , Zn — F O Zn — F ca. 6 kg	8									
Zinkfluoride	1) Tränkung 2) Boucherie	wie B) Post 1) wie B) Post 3)					1910	2546			24	zus. 76 (1,80 %)			
dto.	dto.	dto.				1911	1691	zus. 24 (0,31 %)							
							Zus. 7648	—	Gesamt-Abfall		7,12 %				
Natriumfluorid	nach Boucherie	2,5 %ige Lösung von Natriumfluorid (2,6—3° Bé. mit hydrostat. Druck eingepreßt	dto.	300 kg	NaF 7,5 kg	10	1909	938		27	12				
							1910	2277					45	zus. 12 (1,28 %)	
							1911	771							zus. 72 (2,43 %)
							Zus. 3986	—	Gesamt-Abfall		3,71 %				
Kupfersulfat	nach Boucherie	Einpressen von 1,5 % CuSO ₄ -Lösung mit hydrostatischem Druck	dto.	300 kg	CuSO ₄ 4,5	1,3	1906	15820	38 (0,24 %)	829 (5,24 %)	888 (5,61 %)	808 (5,10 %)			
							Gesamtabfall nach								
							1 Jahre 0,24 %								
							2 Jahren 5,48 %								
							3 Jahren 11,09 %								
4 Jahren 16,19 %															
Teeröl (Kreosotöl)	Kesselimprägnierung	Eindrücken von Kreosotöl im Kessel	dto.	100 kg	Kreosotöl 100	13,3	1908	6333		1	16	16			
							1909	4095					2	zus. 16 (0,13 %)	
							1910	3419							
							1911	4640							zus. 3 (0,02 %)
							Summe 18487								Gesamt-Abfall

machten Beobachtungen noch zu bemerken, daß die niederösterreichischen Telegraphenstrecken ziemlich stark von Holz-Fäulnispilzen heimgesucht sind, also verhältnismäßig recht ungünstige Standverhältnisse vorliegen, man sieht dies ja auch aus dem starken Abfalle an kupfervitriolimprägnierten Holzstangen.

Wenn man nun die im vorstehenden gebrachten Ausführungen zusammenfaßt, kann man wohl an die Beantwortung der Frage schreiten, ob in den Fluoriden Imprägniermittel vorliegen, die einer weiteren Beachtung wert sind. Aus den Darstellungen ergibt sich nun klar, daß alle in den Kreis der Untersuchung gezogenen Fluoride (saures Zinkfluorid, Natriumfluorid, schwer lösliche Zinkfluoride beim Verfahren nach Malenkovic) sich als starke Antiseptica gegen holzzerstörende Pilze erwiesen und dem Kupfervitriol und Zinkchlorid wesentlich überlegen sind. Dieser Erfolg ist einerseits aus den Beobachtungen an den mit Fluoriden zubereiteten Holzstangen zu ersehen, die man in Versuchsfeldern und -strecken eingebaut hatte, dann aber auch aus den Ergebnissen einer 3- und 4-jährigen Statistik, die an reichhaltigem Beobachtungsmaterial gesammelt wurden. Hiernach beträgt also der Abfall der mit verschiedenen Fluoriden konservierten Holzstangen nach mehrjähriger Verwendung nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{13}$ und noch weniger von dem der mit Kupfervitriol nach Boucherie imprägnierten Hölzer. Es empfiehlt sich daher gewiß, einer ausgedehnteren Verwendung von Fluoriden näher zu treten, die am vorteilhaftesten wirkenden Fluorverbindungen eingehender zu studieren und durch weitere Versuche größeren Maßstabes einer umfassenderen praktischen Anwendung vorzuarbeiten.

Die Verwendung von Fluoriden in der Imprägniertechnik kann mannigfacher Art sein; der Benutzung solcher Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste steht nach der vorangehenden Darstellung nichts im Wege. Es gibt Fälle genug, wo sich der Einbau kreosotierter Masten aus verschiedenen Gründen nicht empfiehlt, hier wären dann Hölzer am Platze, die mit den farblosen Fluoriden zubereitet wurden. Oft mag auch die Erzeugung kyanisierter Hölzer — durch Tränkung mit Ätzsublimat — nicht erwünscht oder undurchführbar sein; so läßt sich die Imprägnierung mit diesem Mittel in den üblichen Eisenkesseln nicht ausführen, ebensowenig kann man etwa das Verfahren von Boucherie hierbei anwenden, in solchen Fällen kann dann mit Vorteil an die Konservierung mit Fluoriden gedacht werden. Jedenfalls können statt der mit Kupfervitriol imprägnierten Stangen weit vorteilhafter solche verwendet werden, die zum Schutze gegen Holzfäulnis mit Fluoriden behandelt wurden. Dabei liegt auch die Preisfrage bei der Beschaffung von Fluorverbindungen nicht ungünstig. Schon heute sind Fluoride zu mäßigen Preisen erhältlich, namentlich das Natriumfluorid, das als Ausgangsmaterial für die meisten Verfahren angesehen werden kann; bei der Erzeugung in erheblich vermehrten Mengen wird es der chemischen Industrie gewiß möglich sein, mit den Preisen noch weiter herabzugehen und den Fluoriden in der Imprägniertechnik größere Verwendungsgebiete zu erschließen.

Da die Fluoride ferner antiseptisch weit kräftiger wirken als Zinkchlorid, ist ihre Anwendung statt des letzteren jedenfalls sehr vorteilhaft. Das könnte überall dort der Fall sein, wo bei der Imprägnierung Doppelverfahren Verwendung finden, also wo außer Teeröl noch Chlorzinklösung ins Holz eingepreßt wird. Hieraus ergäbe sich beispielsweise für die Imprägnierung von hölzernen Bahnschwellen ein ausgedehntes Anwendungsgebiet. Die österreichische Staatstelegraphenverwaltung läßt Fichtenstangen, die bekanntlich schwierig mit Kreosotöl zu durchtränken sind, nach einem Doppelverfahren mit 2%iger Natriumfluoridlösung und Kreosotöl zubereiten.

Ganz besonders geeignet scheinen mir die Fluoride zur Immunisierung des Holzes bei Hochbauten und im Bergwesen. Aus den bisherigen Einbauversuchen hat sich deutlich gezeigt, daß sich auch bei der Verwendung im Freien, wo eher an eine Auslaugung der mehr oder weniger löslichen Metallfluoride gedacht werden könnte, eine erhebliche Widerstandskraft gegen Holzfäulnis nachweisen ließ.

Um so mehr ist zu erwarten, daß die Konservierung von Bauholz und von Grubenstempeln mit Fluoriden günstige Erfolge haben wird, weil hierbei Verluste durch Auslaugen nur selten zu befürchten sind. Es wird für Bauholz oft wohl auch die bloße Tränkung ausreichen, um die Schutzwirkung in ökonomischer Weise zutage treten zu lassen. Neben der antiseptischen Wirkung ist es vor allem die Farblosigkeit und Geruchlosigkeit, welche die Fluoridverbindungen auszeichnen, dabei sind sie nur als mäßig giftig zu bezeichnen, weshalb in sanitärer Hinsicht keinerlei Bedenken gegen die Verwendung derartiger Verbindungen obwalten. Bei der Bearbeitung und beim Einbau der mit Fluoriden konservierten Hölzer sind keine Vorsichtsmaßregeln erforderlich, auch der Betrieb von Imprägnieranstalten, die mit Fluoriden arbeiten, bietet keine Schwierigkeiten; in der österreichischen Staatstelegraphenverwaltung, wo seit 1907 Stangen in größerem Maßstabe mit Fluorverbindungen zubereitet werden, hat sich seit Beginn dieser Imprägnierarbeiten kein Unfall durch Benutzung der Fluoride ereignet. Auf die guten Erfolge, die mit Fluoriden bei Holzbauten schon früher erzielt wurden, habe ich bereits hingewiesen. Die Konservierung von Grubenhölzern, die derzeit leider noch viel zu wenig Beachtung findet, könnte ganz wesentlich durch Benutzung von Fluoriden gefördert werden. In dieser Beziehung sind Versuche in österreichischen Gruben mit Zinkfluorid (nach dem Verfahren von Malenkovic im Holze erzeugt) und Bellit (Basilit) schon durchgeführt worden, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse geliefert haben.

Je nach den Erfordernissen der einzelnen Betriebe wird man das oder jenes Verfahren zur Anwendung bringen können. Zur Auswahl liegen ja mehrere vor; hiervon eignen sich insbesondere die neutralen Verfahren vorteilhaft für die Kesselimprägnierung. Eingehendes Studium der erzielten Resultate und gemeinsame Bearbeitung der in den verschiedenen Betrieben gemachten Beobachtungen werden es ermöglichen, noch wünschenswerte Verbesserungen und Abänderungen durchzuführen, um einen nachhaltigen Schutz des Holzes zu erzielen. [A. 219.]

Beiträge zur Kenntnis der Lüstersudfärbung.

Von Prof. Dr. ERNST BEUTEL.

(Eingeg. 10./10. 1913.)

Lüstersudfärbungen sind technisch vielfach angewendete Metallfärbungen, die durch Eintauchen blanker Metalle und Legierungen in heiße Lösungen bestimmter Verbindungen (Sude) in der Art entstehen, daß sich zusammenhängende Häutchen durchscheinender Stoffe niederschlagen, die die Farbenerscheinungen dünner Blättchen zeigen.

Wie auf den meisten Gebieten der Metallfärbung herrscht auch auf dem Gebiete der Lüstersude eine große Verwirrung. Im Laufe der Jahrzehnte sind in der Literatur zerstreut viele Rezepte erschienen, die von einzelnen Autoren kritiklos in Büchern vereint wurden und beim ersten Blick als ein fast unentwirrbares Chaos erscheinen.

Um dieses einigermaßen zu lichten, hat der Vf. die wichtigsten Lüstersudrezepte gesichtet, die Mengen der Chemikalien auf einen Liter Lösungswasser umgerechnet und, nach Ausschaltung der nahezu gleichlautenden, in folgende Tabelle zusammengestellt. (Die Zahlen bedeuten Gramm pro 1 l Wasser.)

Aus dieser Tabelle ist folgendes zu ersehen: Die Lüstersude lassen sich im wesentlichen in vier Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe enthält komplexe Thiosulfate, die zweite komplexe Tartrate in alkalischer Lösung, die dritte Mischungen von Thiosulfaten und Tartraten, die vierte alkalische Kupfersalzlösungen, die mit Milchsucker oder Rohrzucker versetzt werden. In der ersten Gruppe spielt das Blei und das Kupfer die Hauptrolle, in der zweiten und vierten das Kupfer,