

bzw. der Aufgabe des Patentanspruches näher eingegangen werden. Bei der Besprechung der Neuregelung des Patentrechts in der Fach- und Tagespresse ist die Forderung erhoben worden, die Auslegung der Patente möge wiederum einen engeren Anschluß an den im Patentanspruch gekennzeichneten Erfindungsinhalt suchen. So weit hier nicht die schon erwähnte Zwangslage hineinspielt, in der sich der Richter gegenüber einem durch den Ablauf der Präklusivfrist geheilten Scheinpatent befindet, ist diese Erscheinung wohl zum größten Teil der eben besprochenen Unstimmigkeit zuzuschreiben. So hat beispielsweise das Reichsgericht, der Forderung des Tages entsprechend, in der schon erwähnten Entscheidung vom 9./2. 1910 festgestellt, daß im Zweifel der Stand der Technik bei der Auslegung zu berücksichtigen sei, gleichgültig, ob er dem Patentamt oder dem Anmelder bekannt geworden sei. Die unteren Instanzen schossen wieder weit über das Ziel hinaus, so daß das Reichsgericht<sup>11)</sup> sich veranlaßt sah, ausdrücklich zu betonen, daß dies nur „im Zweifel“ eintreten sollte, d. h., wenn der Patentanspruch nicht genügend klar sei. Gerade hieran ist deutlich die oben gerügte Erscheinung zu erkennen.

Auch im allgemeinen ist durch die tiefgründigen Entscheidungen des Reichsgerichts die Auffassung festgelegt worden, daß der Patentanspruch nicht den Umfang des Patentess scharf umgrenze, sondern daß es unter Umständen einer darüber hinausgehenden Auslegung fähig ist. Auch hier haben entschieden die weit darüber hinauschießenden Entscheidungen der unteren Instanzen nunmehr den Wunsch nahe gelegt, doch wieder einen engeren Anschluß an den Wortlaut des Patentanspruches bei der Auslegung zugrunde zu legen. Aber diesem Wunsche gegenüber muß die ernsthafte Warnung ausgesprochen werden, nicht wieder nach unten über das Ziel hinaus zu gehen. Der Patentanspruch kann und soll nicht abschließend den Umfang des aus dem Patent entstehenden Sonderausschlußrechtes angeben. Schon die uns zur Verfügung stehenden sprachlichen Ausdrucksmittel sind an sich nicht genügend, um von vornherein die Erfindung so zu umgrenzen, daß eine Umgehung dessen, was wirklich erfunden ist, auszuschließen wäre. Die am Kaiserlichen Patentamt vorgesehene Vorprüfung erfordert, daß der Gegenstand der Erfindung klar und eindeutig gekennzeichnet werde, so daß nach Möglichkeit unbestimmte Ausdrücke, wie etwa in Amerika üblich, zu vermeiden sind. Es würde also von vornherein gar nicht möglich sein, auch den Umfang des Patentess mit dem Anspruch festzulegen, weil diese beiden Forderungen bezüglich der Fassung des Patentanspruches sich einander hart gegenüber stehen würden.

Man wird von dem durch die tiefere Erkenntnis des Patentrechtes geschaffenen Zustand wohl kaum abgehen können, wonach in dem Patentanspruch eine möglichst umfassende, aber doch nicht schemenhafte Form der Erfindung niederzulegen ist, die in scharfen Umrissen gewissermaßen eine Idealverkörperung des Erfindungsgedankens darstellt, und die jedenfalls so gekennzeichnet ist, daß im Bedarfsfalle jederzeit die Erfindung als solche festgestellt werden kann. Mit einem kühnen Vergleich: der Patentanspruch stellt gewissermaßen den Steckbrief für die in mutmaßlichen Nachahmungen jeweilig zu ermittelnde Erfindung vor.

Wie nun ein steckbrieflich Verfolgter nach dem in die Welt hinausgesandten Signalement festgestellt werden kann, auch wenn er sich eine Brille aufgesetzt und den Bart abgenommen hat, so muß auch die Feststellung einer Konstruktion als Patentverletzung möglich sein, wenn der Nachahmer, wie dies ja auch allgemein die Regel ist, durch Zutat oder Fortlassungen das Bild der Erfindung zu ändern gesucht hat. Das kann aber nur durch eine sinnvolle Auslegung der die Erfindung kennzeichnenden Merkmale erreicht werden. Der einem Patentanspruch gegebene feste Umriss der Erfindung soll und muß aber dabei hindern, daß der Rahmen der Erfindung bei der Auslegung etwa gänzlich verlassen werde. Einer der Hauptfälle bei der Patentverletzung ist bekanntlich der der verschlechterten Nachahmung. Nachdem sich irgendeine geschützte Anordnung

siegreich durchgesetzt hat, wozu der Patentinhaber von der besten Ausführungsform<sup>12)</sup>, nämlich der im Patentanspruch niedergelegten Idealausführung, Gebrauch machen mußte, genügt es dem Nachahmer oft, wenn er im wesentlichen die Erfindung nachbildet, ohne die beste Ausführungsform zugrunde zu legen, und ohne die volle Wirkung zu erreichen. Daß er dabei das dem Patentinhaber vorbehaltene Sonderrecht verletzt, ist wohl ohne weiteres klar, und daß die Möglichkeit, dies zu verfolgen, dauernd aufrecht erhalten werden muß, ist schlechthin selbstverständlich. Würden die jetzt laut gewordenen Wünsche nach fester Umgrenzung des Schutzzumfanges durch den Wortlaut des Anspruches erfüllt, so würden gerade die lautesten Rufer im Streit bald wieder die Abkehr von dieser Verfahrensweise verlangen. [A. 1.]

## Die Zukunft der Holzkonservierung mit wasserlöslichen Stoffen.

VON BASILIUS MALENKOVIĆ,

K. u. K. Hauptmann der Pioniertruppe in Neulengbach bei Wien.

(Eingeg. 22./1. 1914.)

### I. Einleitung.

Seit dem Aufkommen des Kyanisierens (Behandlung mit Quecksilberchlorid) durch H o m b e r g (1706) bis in die jüngste Zeit wurde auf dem Gebiete der Holzkonservierung mit wasserlöslichen Stoffen kein Fortschritt erzielt.

Chlorzink und Kupfervitriol, zwei aus der Imprägnierung immer mehr verschwindende Stoffe, sind ja tatsächlich dem Sublimat gegenüber ein Rückschritt gewesen.

In neuester Zeit haben Fluoride und Dinitrophenole große Erfolge aufzuweisen, über die u. a. auch Herr k. k. Oberbaurat Nowotny insbesondere in Angew. Chem. 26, I, 694—700 [1913] „Erfahrungen aus der Praxis der Holzkonservierung mit Fluoriden“, berichtet hat.

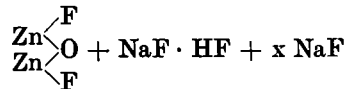
Den Ausführungen dieses Artikels kann ich, wie wohl jedermann, beistimmen. Ich möchte noch einen Schritt weiter gehen und sagen, daß durch die Fluoride und Dinitrophenole nicht nur das Kupfervitriol und Chlorzink, sondern auch das Quecksilberchlorid (als zu teuer) verdrängt werden dürfte, und den Teerölspärverfahren gleichwertige Resultate erzielbar sind.

Als Erfinder der besten in Betracht kommenden Fluor- und Dinitrophenolverfahren, nämlich:

a) Saures Fluorzinkverfahren (veraltet und überholt:)



b) Chlorzink-Fluornatriumverfahren



c) Basilit (Bellit) P/11,11,

88,89% NaF,  
11,11% Dinitrophenolanilin;

glaube ich aber die Erfolgsbedingungen und Grenzen der Wirksamkeit bei diesen Stoffen zu kennen und hier feststellen zu sollen.

Besonders mündliche und schriftliche Mitteilungen an mich lassen nämlich erkennen, daß man anscheinend den Erfolg bei diesen Stoffen für gewährleistet hält, wenn man sie irgendwie und in irgendwelcher Menge anwendet. Demgegenüber mußte ich immer wieder betonen und betone es auch jetzt, daß an einen Erfolg nur unter folgenden zwei Bedingungen zu denken ist:

1. Richtiger Gebrauch.
2. Richtige Zufuhr (hoch!).

<sup>11)</sup> Vgl. Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, 274.

<sup>12)</sup> Vgl. Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, 159.

Aber selbst bei Eintreffen dieser beiden Bedingungen ist der Erfolg unter Umständen ein begrenzter. Fluoride und Dinitrophenole bedeuten nicht einen Ruhe- oder gar Endpunkt in der Entwicklung der Holzkonservierung mit wasserlöslichen Stoffen. Es gibt Aufgaben, die sich mit diesen Stoffen gar nicht oder nur unvollständig lösen lassen.

Es sind daher neue Stoffe, welche die Fluoride oder Dinitrophenole in dieser oder jener Beziehung übertreffen, nicht überflüssig, sondern vielmehr nötig. Daß solche zu finden sind, ergaben mir Vorstudien. Es ist nicht unmöglich, daß dieselben als Basilit (Bellit) neuer Marke oder unter anderem Namen in absehbarer Zeit in den Handel kommen werden.

## II. Das Gebrauchsproblem<sup>1)</sup>.

Fluoride und Dinitrophenole zeigen die Eigenschaft der sogenannten Überaufnahme. Es entspricht  $h$  Hektoliter zugeführter  $p$  %iger Lauge keineswegs eine Zufuhr an Antisepticum von  $p \cdot h$  kg, sondern mehr. Eine Folge der Überaufnahme ist die Konzentrationsverminderung der Lauge (Abfall). Diese Umstände bedingen ein Imprägnieren, welches von einer Teeröl-imprägnierung, einer Chlorzinkimprägnierung u. dgl. grundverschieden ist. Wegen Raumangel kann auf diesen Gegenstand hier nicht näher eingegangen werden. Nur so viel sei bemerkt: Die Zufuhr erfolgt bei diesen Stoffen nach dem Prinzip der automatischen (selbsttätigen) Einstellung der Lauge. Zum erfolgreichen Imprägnieren ist es nötig, jeden einzelnen Apparat zu „eichen“. Das geschieht durch passende Messungen, die in Betriebsvormerkungen eingetragen werden, und aus denen man dann die „Eichresultate“ oder „Apparatkonstanten“ berechnet. Später dienen eingeschränkte Messungen zur Betriebskontrolle. Ohne Eichung läßt sich eine endgültige Gebrauchsvorschrift nicht geben, da ja die Konstanten noch unbekannt sind.

Im allgemeinen kommt es darauf an, eine Gleichung

$$F[(k_a), z, c_1, c_2 \dots c_n] = 0,$$

wobei  $(k_a)$  die sogenannte natürliche oder automatische Konzentration ist,  $z$  die Zufuhr an Antisepticum pro 1 cbm Holz bedeutet,  $c_1, c_2 \dots c_n$  aber Apparatkonstanten sind, nach  $(k_a)$  aufzulösen, was die Bestimmung von  $c_1, c_2, c_3 \dots c_n$  bedingt.

Erst dann ist man imstande, bei jeder beliebigen Holzart jede beliebige Zufuhr ( $z$ ) mit voller Sicherheit zu erreichen.

Ganz entgegen meinen Intentionen wurden bisher (vom K. K. Handelsministerium absehend) Betriebsvormerkungen entweder gar nicht oder unzureichend geführt, sonach Eichungen nicht vorgenommen. Desgleichen wurde in der Regel nicht nach den Prinzipien der automatischen Einstellung gearbeitet.

Die Folge davon waren vereinzelte Mißerfolge.

Die erste Aufgabe der Zukunft wird es sein, mit Fluoriden und Dinitrophenolen überhaupt richtig zu arbeiten und so unnötige Mißerfolge auszuschließen.

Für künftige Stoffe gilt dasselbe.

Zur Berechnung der Eichresultate und Ausarbeitung der definitiven Arbeitsvorschrift kann selbstverständlich nur derjenige in Betracht kommen, der die Berechnungen ausführen imstande ist — also in der Regel der Erfinder.

## III. Das Zufuhrproblem.

Ein ebenso naheliegender als glücklicher Einfall war es von Herrn K. K. Bauoberkommissär E. F. Petritsch, in die Theorie der Holzkonservierung den Begriff „antiseptische Kraft“ einzuführen. Herr k. k. Oberbaurat R. Nowotny und ich pflegen dieses Begriffes grundsätzlich zu bedienen, und es ist kein Zweifel möglich,

daß derselbe zum unentbehrlichen Gemeingut in der Holzkonservierung werden wird.

Die Definition dieses Begriffes ist folgende:

Bezeichnet  $p$  die Menge an Antisepticum in Gramm, welche nötig ist, um 100 ccm Nährgelatine (Nähragar) pilzfrei zu erhalten (gegen *Penicillium*) und  $z$  die Zufuhr in Kilogramm Antisepticum pro 1 cbm Holz, so wird der Bruch

$$a = \frac{z}{p}$$

antiseptische Kraft genannt.

Es läßt sich im Laboratorium beweisen, daß zum Schutze der künstlichen Nährböden gegen den widerstandsfähigsten echten Holzzerstörer, nämlich *Coniophora cerebella*, Mengen nötig sind, die in weitaus überwiegender Menge etwa

$$\frac{p}{6} \text{ bis } \frac{p}{7}$$

sind.

Herr K. K. Oberbaurat R. Nowotny hat bewiesen, daß für Leitungsmaste zwischen der antiseptischen Kraft und der mittleren Lebensdauer enge Beziehungen bestehen. Ich selbst habe diese Beziehungen in eine mathematische Form gebracht. Die betreffenden Publikationen sind in der „Elektrotechn. Z.“, Berlin 1912, S. 976 und 1913 Heft 12 enthalten.

Für den Fall als:

- a) nur Pilze als zerstörende Ursache in Betracht kommen,
  - b) das Holz isoliert ist, also nicht im Kontakte mit anderem Holze steht,
  - c) keine Verluste an Antisepticum stattfinden,
- müßte das Holz dauernd gesund, insbesondere pilzfrei bleiben, wenn die antiseptische Kraft 10 beträgt. Denn für 100 ccm Gelatine sind  $p$  Gramm nötig. Für 100 Liter Holz sonach  $p$  kg und für 1 cbm 10  $p$  kg. Ist aber die Zufuhr 10  $p$ , dann ist

$$a = \frac{10 \cdot p}{p} = 10.$$

Wie groß ist nun die antiseptische Kraft bei jenen Verfahren in der Praxis, die sich tatsächlich bewährt haben?

Für phenolfreies und von Pyridinbasen freies Teeröl ist ganz ungefähr

$$p = 7,5\%.$$

Für solches mit 10% Phenolen ungefähr

$$p = 4,0\%.$$

Bei der Teerölvolltränkung führt man ca. 220 kg, bei den Sparverfahren mindestens etwa 45 kg Teeröl zu.

Die antiseptische Kraft ist daher:

$$\text{Maximum } a = \frac{220}{4,0} = 55,0$$

$$\text{Minimum } a = \frac{45}{7,5} = 6,0.$$

Man sieht daraus, daß man es selbst bei den Teerölsparverfahren noch immer mit antiseptischen Kräften zu tun hat, die sehr groß sind und in der Regel über  $a = 10$  liegen. Daher der so gute Erfolg!

Aus der zitierten Publikation des Herrn K. K. Oberbaurat Nowotny (Z. f. angew. Chem. 1913, Nr. 93) geht hervor, daß bei absichtlich bewirktem Kontakte zwischen imprägniertem und unimprägniertem Holze selbst die antiseptische Kraft  $a = 10$ , die ein isoliertes Holz bei Fehlen von Verlusten an Antisepticum dauernd schützen müßte, keinen hinreichenden Schutz bot.

Wenn daher meinerseits die Forderung gestellt wird, daß die antiseptische Kraft bei Holz im Freien mindestens  $a = 10$  betragen soll und bei Grubenholz (bei Fehlen des Kontaktes mit infiziertem Holze) mindestens

$$a = \frac{2}{3} \cdot 10 = 6,6,$$

<sup>1)</sup> Anmerkung. Alle Ausführungen beziehen sich vornehmlich nur auf von mir erfundene Verfahren.

Kieselfluorverbindungen sind keine Fluoride in hiergemeintem Sinne und kein Gegenstand vorliegender Mitteilung.

so habe ich, insbesondere bei Grubenholz, eher zu wenig als zu viel verlangt — weil ein Mehr ökonomische Gründe nicht gestatteten.

Noch anzuführender Gründe wegen wird es aber in Zukunft nötig sein, bei wasserlöslichen Stoffen zu antiseptischen Kräften etwa bis  $a = 15$  oder  $a = 16$  heraufzugehen, da sonst einzelne Probleme durchaus unlösbar sind. Wie noch gezeigt werden wird, ist teils ökonomischer Gründe, teils wegen Unmöglichkeit so hoher Zufuhr (Löslichkeitsverhältnisse), dieses Heraufgehen auf  $a = 16$  bei Fluoriden und Dinitrophenolen nur ausnahmsweise möglich.

Neue, besser lösliche, ökonomischere Stoffe sind nötig. Dann wird auch das schon jetzt — bei richtiger Imprägnierung — lösbare Problem, den Teerölsparverfahren unbedingt gleichwertige Resultate, aber billiger, zu erzielen und vor allem das Kyanisieren überflüssig zu machen, glattwegs lösbar sein. Leider ist demgegenüber vielfach die Tendenz hervorgetreten, unzureichende Zufuhren anzuwenden und mir sogar den Vorwurf der Übervorsicht zu machen.

#### IV. Das Gesetz der Streuung. Lösung des Streuungsproblems.

Möge auch bei allen Chargen (Zügen) die gewünschte Zufuhr  $z$  erreicht worden sein, und diese mit

$$a = 10$$

fixiert sein, so werden die einzelnen Stücke doch Schwankungen ungefähr innerhalb des Rahmens

$$a = 4 \\ a = 16$$

zeigen. Das ist das Gesetz der Streuung.

Es werden sich sonach immer unterimprägnierte Stücke vorfinden.

Wie die Abhilfe?

Steigerung der antiseptischen Kraft so weit, als es die Ökonomie noch zuläßt: Also statt  $a = 6,6$  bis  $a = 10$  Steigerung auf  $a = 15$ , eventuell höher. Das gelingt nur mit neuen Stoffen.

#### V. Das Löslichkeitsproblem.

Es lösen sich in Wasser:

Fluornatrium 4,0% (bestenfalls erreicht man aber kalt nur ca. 3,5%).

Dinitrophenol:

bei 0° . . . . . ca. 0,01%  
„ 17° . . . . . „ 0,5%  
„ 100° . . . . . „ 5,0%

Dinitrophenolnatrium: über 5,0%.

Dinitrophenolanilin:

kalt . . . . . ca. 0,8%  
heiß (unzulässig) . . . . . weit mehr

Basilit (Bellit) P/11,11:

kalt . . . . . ca. 4,0%  
heiß (unzulässig) . . . . . „ 4,5%

Freies Dinitrophenol kommt schwerlich in Betracht (Kesselangriffe, kalt ungenügend löslich).

Welche Mengen hat man dem Holze zuzuführen ( $z$ ), wenn man die antiseptische Kraft  $a = 10$  haben will?

Fluornatrium . . . . . 7,5 kg  
Dinitrophenolnatrium . . . . . 0,6 „  
Dinitrophenolanilin . . . . . 0,75 „  
Basilit (Bellit) P/11,11 . . . . . 3,3 „

Alles pro 1 cbm Holz.

Die mögliche Zufuhr an Lauge ( $h$ ) ist im Mittel:

Tränkung:

Kiefer . . . . . 0,7 hl  
Fichte . . . . . 0,3 hl

Pneumatisch:

Kiefer . . . . . 2,5 hl  
Fichte . . . . . 1,25 hl

Bildet man nun den Quotienten

$$\frac{z}{h} \%,$$

so erhält man:

Stoff	Tränkung		Pneumatisch	
	Kiefer %	Fichte %	Kiefer %	Fichte %
Fluornatrium	$\frac{7,5}{0,7} = 10,7$	$\frac{7,5}{0,3} = 25,0$	$\frac{7,5}{2,5} = 3,0$	$\frac{7,5}{1,25} = 6,0$
Dinitrophenolnatrium	$\frac{0,6}{0,7} = 0,85$	$\frac{0,6}{0,3} = 2,0$	$\frac{0,6}{2,5} = 0,24$	$\frac{0,6}{1,25} = 0,48$
Dinitrophenolanilin	$\frac{0,75}{0,7} = 1,0$	$\frac{0,75}{0,3} = 2,5$	$\frac{0,75}{2,5} = 0,3$	$\frac{0,75}{1,25} = 0,6$
Basilit (Bellit) P/11,11	$\frac{3,3}{0,7} = 4,7$	$\frac{3,3}{0,3} = 11,0$	$\frac{3,3}{2,5} = 1,32$	$\frac{3,3}{1,25} = 2,64$

(Undurchführbare Kombinationen sind in der Tabelle umrandet.)

Man ersieht:

1. Fluornatrium allein gestattet nur, die Kiefer pneumatisch zureichend zu imprägnieren. Alle übrigen Kombinationen sind undurchführbar.

Hier nicht anzuführende Gründe (Rückleitung) sprechen dafür, Fluornatrium insbesondere bei Tränkungen nur gemengt mit Dinitrophenolen anzuwenden.

2. Basilit (Bellit) P/11,11 gestattet alle Kombinationen bis auf die Tränkung der Fichte (was ich schon in der Zeitschrift „Elektrotechnik und Maschinenbau“ 1912, Heft 37 hervorhob). Die Tränkung der Kiefer gelingt (infolge Überaufnahme) eben noch knapp. Die Unmöglichkeit einer zureichenden Tränkung der Fichte ist ein schwerer Mangel des Basilit P/11,11 und hierfür ein besser lösliches, tunlichst weit kräftigeres Basilit nötig.

3. Dinitrophenolanilin. Wegen zu geringer Löslichkeit (heiß unzulässig) für Tränkungen nicht anwendbar.

4. Dinitrophenolnatrium. Bei stärkeren Konzentrationen Verpuffungsgefahr (Auswitterungen beim Holz in Gruben).

Keines der bisherigen Mittel entspricht daher vollkommen.

#### VI. Das Zukunftsproblem, zwei verschiedene Holzarten gleichzeitig zu imprägnieren.

Es ist zwar ein Kunstfehler, zwei Holzarten von verschiedener Flüssigkeitsaufnahme, z. B. Kiefer und Fichte, gemeinsam zu imprägnieren, und wer das regelmäßig für Holz im Freien (Schwellen, Leitungsmaste) täte, würde ein grobes Verschulden begehen. Aber bei Grubenholz liegt da ein trotz aller Mahnungen, das nicht zu tun, unausrottbares Übel vor. Es ist — so wird mir berichtet — einfach nicht zu erreichen, daß die Grubenverwaltungen das Holz vorher sortieren. Ebenso ist nicht zu erreichen, daß zuerst alles Holz der einen Art durchimprägniert wird und dann erst das der anderen Art. Vielmehr findet ein rascher Wechsel (z. B. Kiefer-Fichte-Kiefer-Fichte-Kiefer usw.) statt.

Das erschwert ungemein die Imprägnierung und schließt es vollkommen aus, mit den jetzt vorhandenen Stoffen zureichend zu imprägnieren. Immer wird die Holzart mit der geringeren Flüssigkeitsaufnahme unzureichend imprägniert sein, sofern jene mit der höheren eben zureichend ist. Fichte nimmt bei Tränkungen 0,4 (Nowotny) jener Flüssigkeitsmenge auf, wie Kiefer. Pneumatisch etwa 0,5.

Wird die Kiefer mit der antiseptischen Kraft  $a = 10$  imprägniert, so wird die Fichte bei gleichzeitigem Imprägnieren beider Holzarten (und einigermaßen auch bei raschem Wechsel beider Holzarten) nur mit der antiseptischen Kraft von 4–5 imprägniert.

Ebenso bei einer antiseptischen Kraft  $a = 6,6$  nur mit  $a = 2,64 - 3,3$ , also ganz unzureichend.

Es ergibt sich, daß die Fichte dann zureichend imprägniert ist, wenn man die Kiefer mit der antiseptischen Kraft:

$$a = \frac{6,6}{0,5} = 13,2 \text{ bis } a = \frac{6,6}{0,4} = 16,5,$$

im Mittel  $a = 15$  bis 16

imprägniert.

Zu gleicher Forderung ( $a = 15 - 16$ ) gelangt man beim Versuch, die Folgen der Streuung [Abschnitt IV] tunlichst zu beheben.

Das scheitert dormalen:

- a) an den Kosten;
- b) Unmöglichkeit der Zufuhr.

## VII. Schlußwort.

1. Nicht nur Chlorzink und Kupfervitriol, sondern auch Sublimat (Kyanisieren) werden in Zukunft durch bessere Stoffe ersetzbar sein.

2. Auch den Teerölsparverfahren gleichwertige Resultate sind erzielbar.

3. Teilweise ist das (1. und 2.) mit Fluoriden und Dinitrophenolen jetzt schon erreichbar.

4. Jedenfalls muß man aber Dinitrophenole und Fluoride richtig gebrauchen.

5. Die noch ungelösten Probleme (bessere Löslichkeit, billiger, Möglichkeit auf  $a = 16$  überzugehen) sind erst mit künftigen Stoffen oder Kombinationen jetziger mit künftigen lösbar.

6. Ein Fortschritt ist daher höchst nötig. Das Erreichte genügt zweifellos nicht. [A. 2.]

## Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen.

Von Prof. Dr. P. HEERMANN (Berlin).

(Vorläufige Bemerkungen zu E. Bosshards und W. Huggenbergs gleichlautender Abhandlung in Angew. Chem. 27, I, 11—20 [1914].)

(Eingeg. 17./1. 1914.)

In ihrem interessanten Aufsatz über die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen kommen Bosshard und Huggenberg u. a. auf das von mir vorgeschlagene Chlorbariumverfahren<sup>1)</sup> zu sprechen und gelangen zu dem Resultat, 1. daß das Verfahren keine einheitlichen Werte, 2. keine genauen Werte ergibt. 1. Erstere Schlußfolgerung wird hauptsächlich darauf basiert, daß (S. 13 Tabelle I) bei der Analyse einer Olivenölseife von vier verschiedenen Laboratorien stark untereinander abweichende Ergebnisse, und daß auch nach den Versuchszahlen der Autoren (Tabelle 3a S. 15) Abweichungen in den Einzelergebnissen ermittelt wurden, die das Verfahren als ungenau oder ungenügend kennzeichnen lassen müssen. 2. Die Ungenauigkeit des Verfahrens wird u. a. daher abgeleitet, daß genau neutrale Seifen und mit einem bestimmten, bekannten Zusatz von Ätznatron versehene Seifen bzw. Seifenlösungen nicht das theoretisch erwartete Resultat zeigten. Auf Grund dieser Beobachtungen stellen die genannten Autoren eine verbesserte Methode auf, indem sie an Stelle des von mir benutzten Wassers zum Lösen der Seife 50%igen Alkohol nehmen und einige andere Abänderungen vorschlagen, die das Verfahren sicherer und besser gestalten sollen. Indem ich a priori annehme, daß die vorgeschlagenen Änderungen in der Tat eine Verbesserung darstellen, da mir die Mittel und deren Wirkung zur Erreichung desselben einleuchtend erscheinen, möchte ich auf die Einzelheiten des Verfahrens heute noch nicht eingehen, dagegen die Vff. doch gern auf folgende Punkte hinweisen.

Der auf Seite 13 erwähnte Streitfall, der zu so stark abweichenden Ergebnissen in den analytischen Befunden geführt hat, hat bei mir eine gänzlich andere Vorstellung ausgelöst, als bei den Vff. Falls richtig (im grobtechnischen Sinne verstanden) ausgeführte Analysen eines und desselben

Materials derartige Unterschiede ergeben, daß das gefundene Alkali in einigen Fällen 2150 und 1620% der niedrigsten Werte beträgt, so wäre selbstredend die Methode nicht nur schlecht und unbrauchbar, sondern es wäre überhaupt keine „Methode“. Insofern geht das Urteil der Vff. noch lange nicht weit genug. Bei der Erklärung dieser Abweichungen (S. 17 rechts unten) gehen die Autoren auf verhältnismäßig unwichtige Punkte ein (Seifeneinwage, Filtration, Länge der Titrationsdauer usw.), die die erwähnten Abweichungen verursachen sollen. Meiner Ansicht nach ist es unmöglich, solche Abweichungen hierauf zurückzuführen, und es dürfte wohl nur eine richtige Erklärung geben: die Ungleichmäßigkeit der Ware. Wer einmal Olivenöl- oder Sulfurölseife gesotten und das Sieden beobachtet hat, wer ferner viel mit diesen technischen Erzeugnissen umgegangen ist, wird die Beobachtung gemacht haben, daß z. B. Marseillerseife häufig Laugenkanäle, Schlieren, Laugentränen usw. aufweist, die den Alkaligehalt einer kleinen Einwagenmenge gegenüber dem wirklichen Durchschnittswert verzehnfachen, verfünffachen und vielleicht verhundertfachen können. Überhaupt muß man in bezug auf Homogenität von Marseillerseifen sehr skeptisch sein. Schon beim Übergießen frischer Schnittflächen solcher ungleichmäßigen Seifen mit Phenolphthalein- oder Quecksilberchloridlösung, ferner bei der Schmeckprobe solcher Seifen überzeugt man sich von dem gewaltigen Unterschied des Alkaligehaltes an verschiedenen Stellen. Die Vff. erwähnen diesen Punkt der Gleichmäßigkeit der Ware überhaupt nicht; ich glaube deshalb annehmen zu müssen, daß sie ihn übersehen haben. Soll der wirkliche Alkaligehalt einer Seife in verschiedenen Laboratorien ermittelt werden, so ist eine Generallösung des Originalmusters herzustellen und diese Lösung zu verteilen und zu untersuchen. Um hierbei noch möglichst sicher zu gehen, ist eine recht große Probe zu lösen, also ein Seifenbad von etwa 20, 50 oder 100 kg in einem bestimmten Volumen Kondenswasser oder ähnliches herzustellen und von diesem den verschiedenen Sachverständigen zu übermitteln. Nur dann tritt einerseits der Unterschied der verschiedenen angewandten Methoden, andererseits die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse klar zutage. Ich bin überzeugt, daß alsdann auch keine solchen Abweichungen vorgekommen wären, wie sie Tabelle I aufweist. Diese technischen Gesichtspunkte sind in der Regel von weit höherem Wert als Verfeinerungen der Verfahren, die an sich natürlich auch stets freudig zu begrüßen sind.

Was meine persönlichen Erfahrungen über die Einheitlichkeit der Analysenergebnisse des Verfahrens betrifft, so kann ich nur sagen, daß sie nichts zu wünschen übrig ließ. In meiner langjährigen Praxis sind viele Hunderte von Proben und Suden von Marseiller- und Bariseifen durch meine Hände gegangen, und die Gleichmäßigkeit der Einzelergebnisse war, technisch gesprochen eine absolute, wenn die Analysen von einer und derselben Generallösung ausgingen. Abweichungen infolge der Ungleichmäßigkeit der Seife kamen in Entsprechung dieser Ungleichmäßigkeiten vor und müssen in die Erscheinung treten. Deshalb unterschied ich homogene und nicht homogene Seifen; bei letzteren konnte ich in den Laugenkanälen und -tränen das Fünffache an Alkaligehalt gegenüber dem Alkaligehalt der laugenfreien Stellen ermitteln. Es wäre natürlich unschwer, das Hundertfache und noch mehr festzustellen; für diesen Zweck brauchte eben nur eine Träne oder eine Luftblase mit Resten der Lauge mit möglichst wenig Grundmasse ausgeschnitten und analysiert zu werden.

Ich möchte auf die allgemeine Frage der Ungleichmäßigkeit technischer Waren (die im übrigen ein außerordentlich wichtiges Kapitel der technischen Analyse darstellt) hier nicht näher eingehen, nur kurz darauf hinweisen, daß sich bei fast allen Stoffen (außer des erwähnten Einschlusses von Unterlauge), die aus einem flüssigen oder halbflüssigen in einen festen oder halbfesten Zustand übergehen, beim Erstarren Entmischung stattfindet. Bekannt ist z. B. vom technischen Ätznatron, daß der Kern des Trommelinhaltes eine andere Zusammensetzung aufweist, als die Ware an den Trommelwandungen. Doch dieses nur nebenbei, um zu zeigen, daß auch bei Seife eventuell noch andere Momente

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1904, Nr. 5.