

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 317—324

Aufsatzteil

20. Juli 1915

## Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Holzimprägnierung mit Salzen.

Von Dr. FRIEDRICH MOLL, Berlin-Südende.

(Eingeg. 2./6. 1914.)

### 1. Alte Geschichte bis 1800

Die alten Quellen über Holzkonservierung sind außerordentlich spärlich. Sie lassen aber erkennen, daß man die Frage wohl kannte, und daß man tatsächlich künstliche Maßregeln zum Schutze des Holzes anwendete. Bis ins späte Mittelalter hinein, ja bis zum Jahre 1780 findet kaum ein Fortschritt statt. Die Schriften der italienischen, deutschen und französischen Baumeister, wie Camus, Frönsberger, Furttenbach, Daviler, Alberti, Michel Angelo, lehnen sich eng an die alten Lateiner, besonders Vitruvius, an. Ihre Maßnahmen zur Verlängerung der Dauer des Holzes beschränken sich fast ausschließlich auf die Vorschrift des Einschlagens der Bäume zur „richtigen“ Zeit. Nur hin und wieder wird auch die Anwendung von Pech oder von Salz erwähnt. Theophrastus schrieb einst, daß das Kastanienholz im Meerwasser besser würde und Palladius berichtet, daß die Sardinier ihr Holz Meerwasser schlucken ließen. Eine Kirchenrechnung aus dem Jahre 1445 erzählt, daß man Bretter in Salzsole gesotten habe. Alberti, der berühmte Baumeister der Medici (1460), kennt ebenfalls die gute Wirkung des Seewassers.

Bis gegen das Jahr 1800 ist die Chemie eng mit der Medizin verknüpft. So kommt es, daß die Mittel, welche von den Ärzten der damaligen Zeit gegen die Pest und gegen Verwesung vorgeschrieben werden, auch zur Hintanhaltung der Auflösung organischer Substanzen jeder Art wie Getreide, Obst und Holz als geeignet angesehen wurden. Besondere Formen der Holzzerstörung, welche besondere Maßnahmen erforderten, kannte man nicht. Die erste systematische Untersuchung über das Wesen der Fäulnis und die Mittel, sie zu bekämpfen, stammt von dem Arzt Sir John Pringle (1710—1782). Dieser setzte genau gewogenen gleich schweren Fleischwürfeln verschiedene Salze zu und beobachtete dann, welche Menge eben ausreichte, für eine bestimmte Zeit Fäulniserscheinungen zu verhindern. Er fand dabei folgende Wertreihe, die auch zugleich den Bereich der damals gebräuchlichen Mittel zeigt. Seesalz galt als Grundlage.

Seesalz . . . . .	1
Kaliumcarbonat . . . . .	2
Spiritus, Minderi, Weinstein . . . . .	2
Salmiak . . . . .	3
Salpeter . . . . .	4
Hirschhornsalz, Wermut . . . . .	4
Borax, Pfeffer, Galle . . . . .	12
Alaun, Myrrhen, Aloe . . . . .	30
Campher . . . . .	300

Kalkwasser zeigte nur schwache Wirkung.

Das Bekanntwerden dieser Arbeit zeitigte eine ganze Reihe weiterer Studien, von denen die der französischen Ärzte Boissieu, Bordenave und Godard am bekanntesten wurden. Sie bilden das Ergebnis eines Preisausschreibens der Akademie zu Dijon. Boissieu und Bordenave geben folgende Liste: Essig, organische Säuren (Weinsäure, Holzeisig), Schwefelsäure, Mineralsäuren (unter welchen auch Chlor genannt wird), weinsaures Kalium, Kalisalpeter, Kanonenpulver, Campher, Chinin, Alkohol, Eis, Quecksilbersalze (besonders Sublimat, Nitrat und Turpetum minerale), Kupfersulfat, Bleizucker und Bleinitrat, Eisensulfat, Silbernitrat.

Andere Arbeiten von de Haen in Wien, Gabert in Turin und Macbride in England folgten. Die großen Entdeckungen um das Jahr 1800 herum, welche die Chemie von der Medizin lösten, vermehrten die Liste weiter und schieden eine Anzahl als unbrauchbar erkannter Stoffe aus. Einen besonderen Anstoß zur Forschung auf dem Gebiete der Holzkonservierung gaben die Bemühungen der englischen Admiralität, Mittel zur Verlängerung der Dauer ihrer Schiffe zu finden. Die ersten Vorschläge aus den Jahren 1740—1780 stammen noch von Ärzten (Hales, Reid, Jackson). Während Kyan noch mit seinen groß angelegten Versuchen über das Quecksilbersublimat beschäftigt war, veröffentlichte Knowles eine große Liste über die von der Admiralität bisher versuchten Stoffe, in der wir nun schon beinahe alle Salze finden, die in der Folge größere Bedeutung erlangten.

Während die älteren Zusammenstellungen sich auf Schutz gegen Faulen im weitesten Sinne beziehen, ist hier zum ersten Male nur allein auf das Holz Bedacht genommen. Knowles nennt folgende Stoffe:

Sulfat von Eisen, Kupfer, Zink, Calcium, Magnesium, Barium, Natrium, Alaun, Schwefelsäure und Teersäure, Selenit, Kochsalz, ungelöschter Kalk, Salpeter, Sublimat, Baryt, Schwefelkies, Kupferkies, Leim, Wachs, Kohlenteer, Holzteer, Talg und tierisches Fett, Leinöl.

Mit dieser Arbeit schließt die mittlere Periode der Holzkonservierungstechnik ab. Nur wenige Jahre noch, und es werden die Patentschriften auf die Verfahren veröffentlicht, welche für mehr als ein halbes Jahrhundert das Feld beherrschen sollten. Die Jahre von 1838—1840 bringen die Patente von Kyan (Sublimat), Boucherie (Kupfervitriol), Bethell (Teeröl), Burnett (Zinkchlorid) und Payen (Salzgemische).

### Literaturnachweis.

Theophrastus: Naturgeschichte der Pflanzen.  
Vitruvius: 10 Bücher Baukunst.  
Daviler (1699): Zivilbaukunst.  
Vignola (1507—1573): Architettura.  
Michel Angelo (1474—1564): Architettura.  
Alberti (1460): Zehn Bücher über die Baukunst.  
Pringle (1710—1782): Some experiments on substances resisting putrefaction. (Philos. Transactions Nr. 495 and 496).  
Dissertations sur les antiseptiques 1769 (Académie de Dijon).  
Knowles: Means to be taken to preserve the british Navy from dry rot. 1821.  
Macbride (1726—1778): Essays on the different kinds of antiseptics. 1764.

### 2. Neue Geschichte von 1800 ab.

Im Laufe der Zeit erlangte die Imprägnierung mit Metallsalzen, sowohl organischen wie anorganischen, immer größere Bedeutung. Diese Art der Holzimprägnierung hat sich auf den verschiedensten Gebieten wie Telegraphie, Eisenbahn und im Grubenbau vorzüglich bewährt, namentlich dort, wo, wie im Hochbau, das Teeröl infolge seiner großen Brennbarkeit und seines penetranten Geruches nicht verwandt werden kann.

Das erste im Großen zur Holzkonservierung verwandte Metallsalz ist, abgesehen natürlich vom Seesalz, wohl das Sublimat. Es wurde seit dem Jahre 1823 von Kyan benutzt (Kyanisierung) und erfreut sich bis auf den heutigen Tag allgemeiner Anerkennung.

Neben dem Sublimat ist noch eine große Anzahl anderer Metallsalze zur Holzimprägnierung empfohlen und einzelne auch in großen Mengen angewandt worden, z. B. die Sulfate des Kupfers, Eisens und Aluminiums, die Chloride des Zinks und des Natriums und in neuerer Zeit auch die Alkalisalze der Flußsäure. Außer diesen anorganischen Salzen finden in letzter Zeit einige organische, so namentlich die Alkalisalze des Phenols, Kresols und deren Substitutionsprodukte zur Konservierung von Hölzern Verwendung. Als besondere Gruppen wären weiter noch die Acetate (holzessigsaure Salze), die Salzgemische und die Doppelimprägnierung mit Salzen, welche eine Fällung geben, zu besprechen.

Im allgemeinen ist eine sachgemäße Metallsalzimprägnierung an folgende Bedingungen geknüpft. Die zur Imprägnierung verwandten Salze müssen von erprobt konservierender Wirkung sein, man darf aber nicht etwa aus der vielleicht bei anderen Verwendungszwecken festgestellten antiseptischen Kraft eines Salzes folgern, daß es auch in diesem Sinne wirkt, Holz vor Fäulnis zu schützen. Die Fäulnis erregenden Pilze des Holzes weichen nämlich in ihren Lebens- und Wachstumsbedingungen von den anderen Erkrankungen verursachenden Mikroorganismen oft sehr erheblich ab. Will man sich also bei der Holzimprägnierung Enttäuschungen ersparen, so muß das anzuwendende Salz stets auf seine fungicide Wirkung gegenüber den die Fäulnis des Holzes verursachenden Pilzen untersucht werden. Dies geschieht in den sog. Fäulniskellern. Es werden hier unter geeigneten Bedingungen Pilzkulturen auf Hölzern oder sonstigen Nährböden gezüchtet, worauf dann durch genaue Versuche festgestellt wird, welche Menge des in Frage stehenden Antisepticums erforderlich ist, um eine absolute Wachstumshemmung des Fäulnis erregenden Pilzes zu bewirken.

Einen endgültigen Aufschluß über den Wert eines Imprägnierungsmittels gibt jedoch erst seine Verwendung in der Praxis, wozu aber eine mehrjährige Erprobung notwendig ist. Die Wirkung ist ausschließlich eine physiologische, indem die Salze auf die Pilzelle als Gift wirken. Eine solche Wirkung kann aber nur eintreten, wenn das Salz vom Pilze aufgenommen wird. Daher sind unlösliche Salze, z. B. die gesteinsbildenden Carbonate und Sulfate (Gips, Marmor) unwirksam. Von den löslichen Salzen üben wohl alle in entsprechender Konzentration eine schädliche Wirkung auf die Pilzfaser aus. Aber die Grenzen dieser notwendigen Konzentration liegen sehr weit auseinander. Während bei Sublimat eine Lösung von 1 : 1000 die meisten Pilze tötet, wird Kochsalz noch in Lösung 1 : 10 vertragen. Bei hinreichender Billigkeit eines schwach wirksamen Stoffes könnte man auf den Gedanken kommen, durch Anwendung einer entsprechend starken Lösung einen Ausgleich zu schaffen. Diesem Wunsche setzt aber das zu imprägnierende Material Widerstand entgegen. Wenn man etwa das Sublimat als Beispiel eines gut wirkenden Salzes nimmt, so muß man von diesem, um einen ausreichenden Schutz zu erzielen, auf den cbm Holz rund 1 kg aufwenden. Um eine gleiche Wirkung zu haben, müßten dagegen mindestens 100 kg Kochsalz eingepreßt werden. Nun können Salze aber nur in gelöstem Zustande eingepreßt werden und je näher die Konzentration dem Sättigungspunkte kommt, desto schlechter dringen die Lösungen ein. Eine Kochsalzlösung 1 : 3 ist aber schon gesättigt. Sowie solche Lösung in die ersten Holzschichten eindringt, wird ihr von der Zellmembran Wasser entzogen, und es scheidet sich Salz aus, das natürlich dem Eindringen weiterer Mengen der Lösung sehr großen Widerstand entgegensetzt. Nimmt man eine verdünntere Lösung, so ist es auch nicht möglich, genügende Mengen eines solchen Salzes ins Holz zu bringen, denn Kiefernholz z. B. kann unter normalen Verhältnissen nicht mehr als 250 l Lösung auf den cbm aufnehmen. Wenn nun die praktische Höchstgrenze der Konzentration, bei der ein Einpressen eben noch einigermaßen gut möglich ist, bei 15% liegt, so würde das eine Höchstaufnahme an Salz von 40–50 kg zulassen. Tatsächlich gilt eine Aufnahme von 30 kg Salz schon als bedeutend. Wie man sieht, sind also der Verwendung wenig wirksamer Salze ziemlich enge Grenzen gezogen, und sie kommen nur da in Frage, wo sie

sehr billig zu erhalten und andere Stoffe nur mit Schwierigkeiten zu beschaffen sind. (Meersalz bei russischen Bahnen am Kaspischen Meer.)

Neben der antiseptischen Kraft des Metallsalzes muß festgestellt werden, ob dieses nicht die Holzsubstanz angreift. Eine Reihe konservierender Salze spalten in wässriger Lösung namentlich beim Erwärmen freie Mineral-säuren ab, die dann ihrerseits Zersetzung der Holzsubstanz bewirken. Hierdurch kann aber die Tragfähigkeit des Holzes derartig geschwächt werden, daß die Erfolge der Imprägnierung illusorisch wären. Am stärksten ist die Erscheinung bisher beim Eisenvitriol beobachtet worden, seltener auch beim Kupfervitriol und Zinkchlorid. Sie scheint im Verhältnis zur Konzentration des Salzes zu stehen; bei den üblichen Mengen von etwa 10 kg auf den Kubikmeter Holz bleibt sie in mäßigen Grenzen. Da nun aber die mit diesen 10 kg erreichte Wirkung bedeutend hinter der von 1 kg Sublimat zurückbleibt, bei einer Erhöhung der Menge aber die vorerwähnten Nebenwirkungen sich bereits störend bemerkbar machen, so ist es auch hier nicht möglich, einen Ausgleich zwischen geringer Wirkung und Erhöhung des Salzverbrauches zu schaffen.

Des ferneren ist bei der Auswahl des Imprägnierungsmittels zu berücksichtigen, daß die Salze, einmal in das Holz eingebracht, unauslaugbar werden, d. h., es muß selbst nach jahrelanger Berieselung der Hölzer im Innern ein zur Konservierung ausreichendes Quantum Metallsalz haften bleiben.

An ein rationelles Imprägnierverfahren muß auch die Anforderung gestellt werden, daß wirklich alle durchtränk-baren Teile des Holzes mit der konservierenden Flüssigkeit erfüllt sind. Dieser Bedingung genügen in vollem Umfange die pneumatischen Imprägnierungsmethoden. Begnügt man sich jedoch mit einem flüchtigen Eintauchen der Hölzer in die Imprägnierungsflüssigkeit, wobei nur die äußersten Splintschichten von derselben erfüllt werden, so geschieht es leicht, daß die Hölzer nach einiger Standdauer zwar äußerlich noch einen gesunden Eindruck machen, während die Vermorschung im Innern bereits so weit fortgeschritten ist, daß die Hölzer plötzlich zusammenbrechen.

Wenn ein Salz genügend stark ist, so kann man das Einlagerungsverfahren anwenden, d. h. das Holz wird für einen längeren Zeitraum in der Lauge belassen. Ein Beispiel hierfür ist das Kyanisieren, die Imprägnierung mit Sublimat. Bei schwachen Salzen, wie  $\text{CuSO}_4$ , hat das Einlagerungsverfahren dagegen stets versagt.

Behält man alle die an ein rationelles Metallsalzimprägnierverfahren zu stellenden Bedingungen im Auge, so wird es nicht wundernehmen, daß die Anzahl der in der Praxis bewährten Verfahren verschwindend klein ist im Vergleich zu der beinahe unübersehbaren Menge der für Holzkonservierungszwecke empfohlenen Metallsalze und Methoden.

Das Kupfervitriol z. B. kann im Einlagerungsverfahren oder im Boucherieverfahren verwendet werden. Beim pneumatischen Verfahren aber, bei dem die wässrige Lösung mit den eisernen Kesselwandungen in Berührung kommt, tritt sehr bald Zerfall des Salzes unter Abscheidung von metallischem Kupfer ein. Die freie Säure ihrerseits greift das Eisen und die sonstigen vorhandenen Metallteile an, die dann aber sehr bald zerstört werden. Die Verwendung von kupfernen Kesseln scheitert dagegen am Preise.

Ferner sollen die Salze beständig sein, d. h. sie dürfen sich im Holz nicht in minder wirksame Stoffe umwandeln, z. B. beim Kupfervitriol hat man gelegentlich die Umsetzung mit dem im Erdboden vorhandenen Salzen beobachtet.

In neuester Zeit ist für Holzkonservierungszwecke eine andere Kupferverbindung, das Kupferoxydammoniak, empfohlen und seine Einführung unter dem Namen Aczol versucht worden. Ganz abgesehen davon, daß diese Verbindung im Preise zu hoch ist, spricht gegen ihre Verwendung vor allen Dingen der Umstand, daß das Kupferoxydammoniak, ein ja seit langem bekanntes Lösungsmittel für Cellulose, in erheblichem Maße die Holzfaser angreift und hierdurch die Tragfähigkeit des Holzes schwächt. Des weiteren ist auch die Wirksamkeit nur gering und erreicht kaum die des Kupfervitriols.

Das Zinkchlorid, das ebenfalls in großem Maßstabe für Holzkonservierungszwecke Verwendung gefunden hat und noch heute viel gebraucht wird, übertrifft in antiseptischer Wirkung das Kupfersalz etwas. Es ist erheblich billiger und kann deshalb auch, ohne die Imprägnierung wesentlich zu verteuern, in weit stärkerer Konzentration verwandt werden. Auch läßt sich hier das pneumatische Verfahren anwenden.

Dem Zinkchlorid haftet aber der Übelstand an, daß es freie Salzsäure abspaltet, die das Holz und die in diesem angebrachten Eisenteile, wie Nägel, Laschen usw. zerstören kann.

Ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Imprägniertechnik war die Einführung der Fluorsalze. So sind namentlich die Alkalisalze der Fluorwasserstoffsäure durch bedeutende antiseptische Eigenschaften ausgezeichnet. Tritt nun bei diesen Verbindungen in wässriger Lösung Dissoziation ein, so wirkt, wie zahlreiche Versuche bewiesen haben, die hierdurch freiwerdende Flußsäure nicht annähernd so nachteilig auf die Holzfasern ein, wie die bei Verwendung anderer Metallsalze freiwerdenden Mineralsäuren.

Alle diese Verfahren beschränken sich auf die Konservierung des Holzes gegen Schwamm. Die gelegentlich empfohlenen Zusätze von Harzen, Ölen usw. bezwecken lediglich ein besseres Haften des Metallsalzes im Holz.

Von anderen Gesichtspunkten gehen dagegen die neueren Imprägniertechniken aus, die zur Konservierung Gemische verschiedener Metallsalze empfehlen. Der Zweck dieser Verfahren besteht darin, ein größeres Salzquantum in das Holz einzuführen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß es hierdurch gelingt, die Brennbarkeit des Holzes erheblich herabzumindern, was namentlich für Bauholz und im Grubenbetrieb von großer Bedeutung ist. Zu diesem Zwecke werden die eigentlich wirksamen antiseptischen Salze mit feuersicher wirkenden Zusätzen gemischt. Wenn nun zum Imprägnieren 6%ige Laugen verwandt werden, und 1 cbm Holz im pneumatischen Verfahren bis 300 kg Flüssigkeit aufzunehmen imstande ist, so gelingt auf diese Weise die Einführung von ca. 18 kg Salz pro Kubikmeter Holz.

Diese Art der Holzkonservierung wird teils so bewerkstelligt, daß das Holz nacheinander mit Lösungen verschiedener Metallsalze behandelt wird, teils so, daß die verschiedenen Metallsalze in fester Form möglichst innig miteinander vermischt werden, worauf dann eine wässrige Lösung des Gemisches von bestimmtem Prozentgehalt zur Imprägnierung verwandt wird.

Die Wahl der Metallsalze bei der Nacheinanderbehandlung der Hölzer mit verschiedenen Laugen wird gewöhnlich so getroffen, daß die zweite Salzlösung mit der ersten im Holze unlösliche Niederschläge ergibt. Diese sollen dann das Holz vor Fäulnis schützen.

Nun bilden sich bei Einführung der zweiten Metallsalzlösung wohl an der Oberfläche des Holzes derartige Niederschläge. Hierdurch werden aber die Poren des Holzes verstopft, wodurch ein weiteres Eindringen der zweiten Imprägnierflüssigkeit verhindert wird; vor allem sind aber unlösliche Salze unwirksam.

Hasselmann ging zwar in seinen Versuchen über Holzkonservierung von dem richtigen Standpunkte aus, daß eine durchgreifende und dem Holz ausreichenden Schutz bietende Imprägnierung nur durch Anwendung von Vakuum, Wärme und Druck ausgeführt werden kann. Das erste Hasselmannsche Patent vom 24./2. 1898 (D. R. P. 96 385) schreibt eine aufeinanderfolgende Behandlung des Holzes mit zwei verschiedenen Imprägnierflüssigkeiten vor. Die Unzweckmäßigkeit dieser Arbeitsweise sah jedoch Hasselmann bald ein und ließ sich deshalb am 19./8. 1898 ein Verfahren zur Konservierung von Hölzern schützen, in dem ein wasserlösliches Gemenge von schwefelsaurer Tonerde, Adlervitriol und Kainitlösung zur Anwendung gelangt (D. R. P. 134 178).

Aber auch dieses letztere Verfahren hat sich in der Praxis nicht bewährt. Hasselmann schreibt nämlich hier ein 2—4 Stunden währendes Kochen der Hölzer in einer Lauge von 135—140° vor. Bei dieser Temperatur

findet aber bereits, wie Versuche gezeigt haben, eine sehr weitgehende Zersetzung des Holzes statt. Da auch noch obendrein das „Hasselmannsche Salzgemisch“ beträchtliche Mengen freier Schwefelsäure abspaltet, die ihrerseits die Zerstörung des Holzes wesentlich beschleunigt, so war der Erfolg dieses Imprägnierverfahrens ein negativer. Die nach Hasselmann imprägnierten Hölzer widerstanden den Fäulnisregern schlechter als rohes Holz.

Wie wichtig nun der Übelstand der allzu hohen Temperatur bei dem Hasselmannschen Verfahren ist, zeigt schon der Umstand, daß das Kaiserliche Patentamt im Jahre 1906 ein Verfahren schützte, das von dem Hasselmannschen Patent nur darin abwich, daß hier eine Temperatur von 100—115° und ein Druck von 2,5—2 Atm. vorgeschrieben war. Es wurde also bereits in der Herabsetzung der Temperatur ein so erheblicher technischer Fortschritt erblickt, daß hierfür die Berechtigung eines neuen Patentes anerkannt wurde. (Wolman, D. R. P. 168 689.)

Dem anderen Übelstand des Hasselmannschen Verfahrens, der Zerstörung des Holzes durch freiwerdende Mineralsäuren, half Wolman dadurch ab, daß er in einem weiteren Verfahren seine Schwermetallsalzgemische Salze organischer Säuren, z. B. Ammoniumacetat oder Ammoniumformiat hinzufügte. Bei der Abscheidung basischer Salze im Holze wird dann nicht die Mineralsäure, sondern die organische Säure, z. B. Essig- oder Ameisensäure abgeschieden, deren Wirkung auf das Holz unbedeutend ist und zudem, wenn es sich um eine flüchtige Säure handelt, wie im Falle der Essig- und Ameisensäure, leicht aus dem Holze verdampft (D. R. P. 163 817).

Ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Metallsalzimprägnierung war die Einführung der Fluorsalze durch Malenkowicz. Diese Salze besitzen vorzüglich konservierende Eigenschaften, die freiwerdende Flußsäure greift die Holzfasern nur unbedeutend an, und die Salze sind, einmal in das Holz eingebracht, nur sehr schwer auslaugbar. In Deutschland wurden sie am bekanntesten durch die Patente von Wolman, dessen mit Fluorsalzen zusammengesetzte Salzgemische im Bergbau viel angewendet werden.

In neuester Zeit ist man dazu übergegangen, auch organische Verbindungen für die Konservierung von Hölzern zu verwenden. Diese Bestrebungen beruhen wohl auf denselben Beweggründen, die auch die moderne Medizin seit einer Reihe von Jahren dazu veranlaßt haben, in der Therapie die bisher üblichen Schwermetallsalze durch metallorganische Verbindungen zu ersetzen. So dienen heute organische Verbindungen des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Arsens und Sells zur Heilung der mannigfaltigsten Erkrankungen des Menschen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß im Verhältnis zu den anorganischen Salzen bei derartigen Verbindungen die spezifische Giftwirkung des Metalles herabgesetzt, seine Heilwirkung dagegen verstärkt ist.

Auf die Verwendung organischer Quecksilber-, Arsen- und Antimonverbindungen für Holzkonservierungszwecke erlangten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld die D. R. P. 240 988 und 234 851, ob die Salze aber eine verstärkte Schutzwirkung gegenüber den holzerstörenden Pilzen besitzen, ist nach den bisherigen Erfahrungen mehr als zweifelhaft. Die Erfahrungen der Praxis haben nichts gezeitigt, was den Schluß zuließe, daß die am Menschen oder im Versuchskeller auf Gelatinekulturen von Pilzen gewonnenen Ergebnisse sich ohne weiteres und in gleichem Sinne und gleichem Verhältnis auf die holzerstörenden Pilze übertragen ließen. Die lichtvollen Arbeiten Bokorny lassen sogar eher das Gegenteil vermuten.

Außer metallorganischen Verbindungen werden Derivate des Phenols und dessen Homologen zur Konservierung von Hölzern empfohlen. Doch läßt sich, da diese Untersuchungen noch nicht über das Versuchsstadium hinaus sind, überhaupt nichts über ihre Brauchbarkeit in der Praxis voraussagen. Nur bei sehr wenigen, wie dem unter dem Namen Mycantin in den Handel gebrachten Dinitrophenolnatrium liegen schon Versuche aus der Praxis vor, die die völlige Unbrauchbarkeit dieser Salze dargetan haben.

Über einige andere Punkte, welche für die Wahl des Salzes von Wichtigkeit sind, kann ich mich kurz fassen.

Die Giftigkeit wird oft stark betont. Demgegenüber ist zu sagen, daß ungiftige Mittel auch unwirksam sind. Es kann nur verlangt werden, daß ein Mittel keine schädlichen Wirkungen ausübt, wenn es ins Holz gebracht ist. Natürlich sind hier nicht etwa schädliche Wirkungen auf den Geldbeutel der Konkurrenz gemeint. Die Angriffe auf Sublimat finden sich unter anderem ausschließlich in Artikeln und Broschüren von Teerölinteressenten (Boulton, Rütgers, Seidenschneider, Thomann). Geruch und Farbe dürfen nicht stören, deshalb sind Salze, wie die des Phenols, in Gebäuden nicht geeignet. Für Schwellen, Masten und Wasserbauhölzer können solche Rücksichten jedoch bis zu einem gewissen Grade außer Betracht bleiben.

Nicht als unmittelbarer Maßstab zur Bewertung der verschiedenen Salze ist der Preis geeignet. Dieser ist in den verschiedenen Gegenden und Ländern zu verschieden und hängt auch sehr von den Konjunkturen ab. Salze, welche heute zu Apothekerpreisen verkauft werden, können bei starker Nachfrage oder, wenn sich billige Wege zu ihrer Herstellung finden, vielleicht morgen schon zu 20–30 Pf das Kilogramm verkauft werden. In den meisten Fällen geben Vergleiche auf Grund von Preislisten ein schiefes Bild. Als Beispiele dafür nenne ich nur zwei Arbeiten. In dem Heft „Leitungsmaste“ von Thomann (Rütgers, Wien) wird zwischen Teeröl, Kupfervitriol und Sublimat ein Vergleich für Österreich gezogen auf Grund der Arbeit von Geh. Oberpostrat Christiani in Berlin. Während aber die Preise der Telegraphenverwaltung in Deutschland 29 M für den Kubikmeter mit Kupfervitriol imprägnierter Stangen, 33 M für Sublimat- und 37 M für Teerölstangen waren, sind die gleichen Preise in Österreich 36 K., 39 K. und 53 K. gewesen. Im neuesten Heft der Hausschwammforschungen gibt Falk eine ähnliche Rechnung, welche den hervorragenden Wert des von ihm protegierten Mycantins dartun soll und setzt dabei die anderen Salze nach den Katalogpreisen einer beliebigen chemischen Handlung ein ohne zu bedenken, daß z. B. Sublimat in Massenerlieferungen von der Fabrik nicht mit 560, sondern mit 350 M, Zinkfluorid nicht mit 230 M, sondern nur mit 55 M geliefert wird, im letzten Falle also eine Differenz von 300%. Damit fallen natürlich alle an eine solche Berechnung geknüpften Folgerungen.

Entscheidend wird immer sein, ob ein Salz zu angemessenem Preise und in genügenden Mengen und zwar am Verbrauchsorte zu erhalten ist. Transport und Zölle können das Bild vollständig verändern.

Über die Wirksamkeit auf gleiche Mengen bezogen, sind erst in neuerer Zeit einigermaßen brauchbare Untersuchungen angestellt worden. Die Seidenschneider'schen Arbeiten, deren Zweck schon von vornherein fest gegeben war, können außer Betracht gelassen werden. Auch gegen die Arbeiten von Falk liegen schwere Bedenken vor, die durch die reklamehafte Empfehlung einer bestimmten Firma nur noch vergrößert werden. Die sehr schönen Arbeiten von Netzsch beziehen sich besonders auf die Fluorsalze. Brauchbare allgemeine Untersuchungen sind bis jetzt nur von Malenkowicz angestellt worden. Diese sind sowohl nach Umfang wie auch hinsichtlich ihrer Anordnung und Sorgfalt geradezu vorbildlich. Nachstehend sind die in den Patentschriften und sonst in der Literatur genannten Salze nach ihren Metallen geordnet zusammengestellt worden. Nur die Salze des Fluors, die zur Bildung fester Niederschläge benutzten Kombinationen und die metallorganischen Salze sind ausgelassen, da ihre Besprechung ein genaueres Eingehen auf verschiedene Einzelheiten erfordert. Ganz kurz zusammenfassend kann gesagt werden, daß von der ganzen Liste der Salze heute nur Sublimat, Kupfervitriol und Zinkchlorid allgemeine Bedeutung haben (abgesehen von den Salzen des Fluors); von diesen drei Salzen ist das Sublimat in Deutschland und Österreich, das Kupfervitriol in Frankreich und Dänemark, das Zinkchlorid in Österreich und den Vereinigten Staaten von Nordamerika vorherrschend. Fluorsalze (Wolmanisches Salzgemisch) sind im Deutschen Bergbau stark verbreitet.

Zusammenstellung der in Patentschriften und in der sonstigen Literatur genannten Salze:

### I. Kali- und Natriumsalze.

Diese beiden Elemente der Alkaligruppe bilden mit allen Säuren, auch mit der Kieselsäure, leicht lösliche Salze. Die Sulfate bilden mit denen der Leichtmetalle (Aluminium) Doppelsalze. Die gute Löslichkeit der Salze des Kaliums und Natriums verbunden mit dem niedrigen Preise der meisten und der Möglichkeit, sie leicht in jeder gewünschten Menge zu erhalten, ist unzweifelhaft der Hauptgrund, daß sie, wiewohl ihre antiseptische Wirkung nur gering ist, doch in umfangreichem Maße zur Konservierung von Stoffen jeder Art, eingeschlossen Holz, verwendet werden oder hierzu vorgeschlagen oder versucht worden sind.

#### Natriumchlorid. Kochsalz.

Weit verbreitet, allbekanntes Konservierungsmittel. Wirksamkeit jedoch sehr gering.  
Kochsalzlösung (53, 75, 154)<sup>1)</sup>.  
Kochsalzlösung mit Alaun (55, 93).  
Kochsalzlösung mit Salpeter (22).  
Kochsalzlösung mit Chloriden oder Sulfaten des Zinns, Zinks oder Kupfers (88).  
Kochsalzlösung mit Sulfat des Calciums, Zinks oder Eisens (182).  
Kochsalzlösung mit Eisensulfat und Alaun (105, 61).  
Kochsalzlösung mit Salpeter, Eisensulfat und Natriumsulfid (172).  
Kochsalzlösung mit Salpeter, Sublimat, Arsenik und Kupfer-subacetat (174).

#### Kalilauge, Natronlauge

greifen die Holzfaser stark an, antiseptische Wirkung nicht bedeutend. Dient auch zum Lösen anderer Stoffe, wie des Arsens.  
Kali- oder Natronlauge mit Soda, Arsensulfid und Natriumsulfid (171).  
Ätzkali in Alkohol (15).  
Kali- oder Natronlauge mit Arsenaten (180).  
Kalilauge mit Kaliumchlorat, Manganoxvd und Kaliumchlorid (168).

#### Sulfate und Sulfide.

leicht löslich, wenig wirksam.  
Natriumsulfid als Lösungsmittel für Arsenik (171).  
Natriumsulfid mit Eisensulfat, Salpeter und Kochsalz (172).  
Natriumsulfid oder Kaliumsulfid (44).  
Natriumhyposulfid mit Kupfersulfat, Kaliumchlorat und Zinksulfat (Natriumhyposulfid wird als Beize in der Kattunfärberei verwendet) (165).

#### Carbonate und Bicarbonate.

Ihre Schutzwirkung gegen Fäulen ist sehr gering. In Amerika werden sie vielfach als Schutz gegen Verblauen des Holzes benutzt, doch auch mit geringem Erfolg.  
Natriumcarbonat (doppeltkohlensaures Natron) (135, 175).  
Natriumcarbonat (Soda) mit Alaun, Kalk und Kupfervitriol (171).  
Soda mit Kalkmilch und Urin (24).  
Soda mit Sublimat, Bleisulfat, Ammoniumphosphat und Calciumchlorid (100).  
Soda mit Natriumsilicat zusammengeschmolzen und mit Chlor behandelt (183).  
Kaliumcarbonat (Pottasche) mit Kupfervitriol, Alaun, Kalk und Seesalz (50).

#### Alaune.

Aus den gewöhnlichen Alaunen entstehen durch Zusatz von Soda oder Pottasche die basischen Alaune, die schwerer löslich sind und zu feuerschützenden Überzügen für Holz und Gewebe benutzt werden. Auch der gewöhnliche Alaun wird seit uralter Zeit als Flammenschutzmittel benutzt. Alaun (154).

<sup>1)</sup> Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die nachfolgenden Literaturangaben.

Natrium-Aluminiumalaun (139).  
Alaun mit Kochsalz (93).  
Alaun mit Schwefel (39).  
Alaun mit Eisenvitriol (198).  
Alaun mit Salpeter und Eisenvitriol (159, 199).  
Alaun mit Pottasche, Kalkmilch und Kupfervitriol (91).  
Alaun mit Pottasche, Seesalz, Kupfervitriol und Kupferoxyd (50).  
Alaun mit Kalkmilch, Kupfervitriol, Kupferoxyd, Eisensulfat, Knoblauch und Schwefel (46).  
Alaun mit Kochsalz und danach Eisenoxyd (35).

Kaliumsilicat, Natriumsilicat (Wasserglas),

die einzigen wasserlöslichen Salze der Kieselsäure. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an und bilden dadurch Überzüge, die Holz und Gewebe gegen Entflammung schützen. Mit Salzsäure behandelt, geben sie Kochsalz und gallertartige Kieselsäure. Zum Imprägnieren sind sie nicht geeignet, da sie auch in verd. Lösung sehr schwer eindringen, und da ihre antiseptische Wirkung äußerst gering ist. Wasserglas mit Sublimat (146).  
Wasserglas mit Eisensulfat (201).  
Wasserglas mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen und mit Chlor behandelt (183).

#### Salpeter.

Salpeter (Natriumnitrat) mit Kalilauge, Natriumchlorat und Phosphor (101).  
Salpeter mit Kochsalz (22).  
Salpeter mit Alaun und Eisensulfat (159, 199).

Verschiedene Salze des Natriums und Kaliums.

Natriumbiwolframat mit Ammoniumverbindungen, Sublimat, Pfefferminz usw. (166).  
Natriumbenzoat mit Gipswasser, Weinsäure und Holzessig (173).  
Natriumphosphat mit Kalkwasser (104).  
Natriumplumbat oder Kaliumplumbat oder Kupferplumbat (54).  
Natriumzinkat (27).  
Natriumbromid, Natriumjodid mit Kupfervitriol und Alaun (99).

Seesalz und natürliche Salzgemische.

Mutterlauge von Salinen (52, 195).  
Seesalz (45, 186).  
Seesalz mit Kupfervitriol, Pottasche, Alaun und Kalkwasser (50).

#### II. Eisensalze.

Eisenvitriol, grüner Vitriol, Eisensulfat.

Wird in der Zeugfärberei vielfach als Beize benutzt. Als Holzkonservierungsmittel spielte es vor 50 Jahren eine große Rolle, während es heute nur noch in minderwertigen Verfahren (Hasselmann) Verwendung findet.

Eisensulfat (98, 32, 73, 158, 162, 170).  
Eisensulfat oder Holzessig (154).  
Eisensulfat mit Alaun und Kochsalz (105).  
Eisensulfat mit Salpeter und Alaun (159).  
Eisensulfat mit Salpeter, Kochsalz und Natriumsulfid (172).  
Eisensulfat mit Kochsalz, Gipswasser und Zinksulfat (182).  
Eisensulfat mit Alaun, Kupfervitriol, Kupferoxyd, Kalkmilch, Knoblauch (46).  
Eisensulfat mit Alaun (198).  
Eisensulfat mit Zinkchlorid (39).  
Eisensulfat mit Salzsäure und Sublimat (110).  
Eisensulfat mit Calciumsulfat (156).  
Eisensulfat mit Kupferacetat, Arsenik, Alaun und Leinöl (192).  
Eisensulfat mit Wasserglas (202).  
Eisensulfat mit Nickelsulfat und Arsenik (63).

#### Andere Eisensalze.

Eisenchlorid allein oder mit Zinkchlorid (42).  
Eisencarbonat (18).  
Eisenacetat (19).  
Eisenarseniat in Kalilauge oder Natronlauge mit Natriumsulfid (180).

#### III. Mangan.

Mangansulfat (Manganvitriol) (201).  
Mangansulfat mit Kalkwasser (203).  
Manganchlorid mit Kreosot (37).

#### IV. Quecksilber.

Die Quecksilbersalze sind größtenteils hochwirksam. Das wichtigste von ihnen ist das Chlorid, das Sublimat. In der Holzkonservierung wird es in großen Mengen verwendet (Kyanisieren). Es ist verhältnismäßig schwer löslich, bildet aber mit Kochsalz ein leichtlösliches Doppelsalz. Doch wird hierdurch, wie auch durch den Zusatz anderer Salze, die antiseptische Wirkung beeinträchtigt.

Sublimat (13, 187, 191).  
Sublimat mit Wasserglas (146).  
Sublimat mit Salicylsäure (176).  
Sublimat mit Salzsäure und Eisensulfat (110).  
Sublimat mit Zinkchlorid (169).  
Sublimat mit Kochsalz, Salpeter, Kupferacetat und Arsenik (174).  
Sublimat mit Pfefferminz, Natriumbiwolframat, Calciumchlorid (166).  
Sublimat mit Seife, Alkohol, Terpentin, Ammoniumchlorid (108).

#### V. Zinksalze

wirken konservierend, wenn auch ihre Wirkung hinter der der Quecksilbersalze stark zurücksteht. Das in älterer Zeit viel verwandte Zinksulfat ist heute ganz hinter das Zinkchlorid zurückgetreten. Zinkchlorid wird besonders in Österreich und Nordamerika in großen Mengen zur Holzkonservierung benutzt. Natriumzinkat, bisher noch nicht isoliert und wahrscheinlich nur in Lösungen der Grundstoffe (Natronlauge + Zinksalz) unter bestimmten Lösungsverhältnissen auftauchend, wirkt, wie alle ähnlich hergestellten Stoffe, durch den Überschuß an Natronlauge auf das Holz zerstörend.

#### Zinksulfat.

Zinksulfat (98, 73).  
Zinksulfat mit Alaun (49).  
Zinksulfat mit Zinkchlorid (80, 86).  
Zinksulfat mit Eisensulfat, Gips und Kochsalz (182).  
Zinksulfat mit Natriumhyposulfid, Kupfervitriol und Kaliumchlorat (165).

#### Zinkchlorid.

Zinkchlorid (78).  
Zinkchlorid mit anderen Metallchloriden (42, 88).  
Zinnchlorid mit Quecksilberchlorid (169).  
Zinkchlorid mit Zinksulfat (86).  
Zinkchlorid mit Aluminiumsulfat (114).

#### Andere lösliche Zinksalze.

Natriumzinkat (27).  
Zinkacetat (57, 58).

#### Unlösliche Zinksalze.

Zinkoxyd mit Kupfersulfat (161).  
Zinksilicat (löslich in Kalilauge) (43).  
Zinksilicat mit Ätzkalk, Kupfersulfat und Rhodiumsulfat (83).

#### VI. Kupfersalze

in antiseptischer Beziehung den Zinksalzen ähnlich.

Kupfervitriol, Kupfersulfat, blauer Vitriol.

Kupfervitriol (30, 32, 33, 73, 82, 97, 121).  
Kupfervitriol mit Zinkoxyd (166).  
Kupfervitriol mit Kupferacetat (71).  
Kupfervitriol mit Natriumjodid oder Natriumbromid (99).  
Kupfervitriol mit Pottasche, Alaun und Kalkwasser (91).



Kupfervitriol mit Pottasche, Alaun, Kalkwasser und Sessalz (50).  
Kupfervitriol mit Zinksulfat, Natriumhyposulfid und Kaliumchlorat (165).  
Kupfervitriol mit Rhodiumsulfat, Zinksilicat und Ätzkalk (82).  
Kupfervitriol mit Kupferoxyd, Eisensulfat, Alaun, Kalkmilch, Knoblauch (46).

Kupferacetat, essigsäures Kupfer.  
Kupferacetat (30, 57).  
Kupferacetat mit Eisensulfat, Arsenik, Alaun und Leinöl (192).  
Kupferacetat mit Kochsalz, Sublimat und Arsenik (174).

Andere Kupfersalze.  
Kupferarseniat mit Kupferhydroxyd und Natriumdisulfid (180).  
Kupferchlorid (30).  
Kupferchlorid mit anderen Metallchloriden (88).

VII. Nickelsalze.  
den Eisensalzen ähnlich. Antiseptische Wirksamkeit vorhanden, jedoch nicht so groß, daß der verhältnismäßig hohe Preis dieser Salze eine wirtschaftliche Ausnutzung gestatten würde.  
Nickelsulfat mit Eisensulfat, Carbol und Arsenik (63).

VIII. Aluminiumsalze.  
Von den löslichen Aluminiumsalzen ist das technisch wichtigste das Sulfat, welches mit den Sulfaten anderer Metalle Doppelsalze, die Alaune, bildet (s. d.). Aus der Medizin ist die essigsäure Tonerde bekannt. Für Holzkonservierungszwecke ist ihre Wirkung jedoch, wie auch die der anderen Aluminiumsalze, zu gering.  
Aluminiumsulfat (10, 65, 139).  
Aluminiumsulfat mit Zinkchlorid (114).  
Natrium-Aluminiumalaun (139).  
Aluminiumhypochlorit (84).  
Aluminiumborat<sub>2</sub> (56).

IX. Bleiverbindungen.  
Die Bleisalze sind schwer löslich. Sie sind alle sehr giftig und dienen daher als Schutzmittel gegen tierische Feinde des Holzes. Ihre Schutzwirkung gegen Fäulnis ist jedoch, wenn man die Wirtschaftlichkeit der Anwendung zur Grundlage des Vergleiches macht, den Zink- und Kupfer- sowie Quecksilbersalzen gegenüber nicht hoch genug, so daß ihre Anwendung nur beschränkt geblieben ist.  
Bleisalze allgemein (129).  
Bleiacetat (129).  
Bleisulfat mit Ammoniumphosphat, Sublimat und Calciumchlorid (100).

X. Borverbindungen.  
Von ihnen haben die größte Anwendung der Borax und die Borsäure gefunden. Die antiseptische Wirksamkeit der Borsalze wird in der Regel weit überschätzt. Dagegen sind sie wohl geeignet, Holz gegen Entflammung zu schützen. In einer besonderen Zusammenstellung der Verfahren zum Feuerschutz des Holzes (Zeitschrift Kunststoffe 1915) sind mehr als 20 Patente aufgeführt, welche Borverbindungen nennen.  
Borax (207).

XI. Siliciumsalze.  
Wasserlöslich ist nur das Kalium- und Natriumsilicat. Da beide keine antiseptische Wirksamkeit haben, auch sehr schlecht in Holz eindringen, so ist der von Zeit zu Zeit wieder auftauchende Vorschlag, Holz mit Wasserglas gegen Fäulnis zu imprägnieren, nur der Unkenntnis der Erfinder zuzuschreiben.  
Zinksilicat (43).  
Calciumsilicat (142).  
Metallsilicate (48).  
Alkalische Tonerde mit Eisen- oder Chromsalzen (144).

XII. Zinnsalze  
finden in der Zeugfärberei als Beizen Anwendung.  
Zinnchlorid mit Chloriden des Natriums, Magnesiums oder Calciums (88).

### XIII. Calciumsalze.

Das billigste lösliche Calciumsalz ist das Hydroxyd, die Kalkmilch. Durch die Kohlensäure der Luft wird hieraus Calciumcarbonat gebildet, welches unlöslich ist. Die geringe Wirkung des Kalkes wird dadurch ganz aufgehoben. Auch der Kalk gehört zu den Salzen, deren antiseptische Wirkung seit jeher bedeutend überschätzt wurde. Ein gleiches gilt von Gipswasser und Calciumchlorid.

Kalk, Calciumcarbonat, Kalkwasser  
Kalkmilch.

Kalkmilch (122, 123, 152, 155, 189, 190, 194, 203)  
Kalk mit Zinksilicat, Kupfervitriol, Rhodiumsulfat (83).  
Kalk mit Pottasche, Alaun und Kupfersulfat (91).  
Kalk mit Kupferoxyd, Eisensulfat, Alaun, Schwefel und Knoblauch (46).  
Kalk mit Natriumphosphat (104).  
Kalk mit Urin (24, 59, 101, 104).  
Kalk mit Urin und Sodälösung (25).  
Kalk mit Tran (193).

Gips, schwefelsaurer Kalk.  
Gipswasser (208).  
Gips mit Eisensulfat (156).  
Gips mit Eisensulfat, Zinksulfat und Kochsalz (182).  
Gips mit Kalkmilch, Kochsalz und Arsenik (160).  
Gips mit Natriumbenzoat, Weinsäure und Holzessig (173).

Calciumchlorid.  
Calciumchlorid (88).  
Calcium mit Bleisulfat, Ammoniumphosphat, Sublimat und Natriumcarbonat (100).  
Calciumchlorid mit Ammoniumsulfat, Natriumbiwolframat, Sublimat, Borax (168).

Andere Calciumsalze.  
Calciumsulfid (41).  
Calciumbisulfid (unsicher wirkendes Desinfektionsmittel) (94).  
Calciumarseniat mit Alkalihydrat (162).  
Calciumacetat (27, 58, 177). (Schlieff folgt.)

## Über die Bildungswärme der bei der Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbindungen.

Von Dipl.-Ing. FRITZ HOFFMANN, Berndorf N.-Ö.

(Eingeg. 28./5. 1915.)

Mit der fortschreitenden Entwicklung der zur Vergasung der festen Brennstoffe dienenden Gaserzeuger geht erfreulicherweise eine Vertiefung unserer Einsicht in die im Gaserzeuger sich abspielenden physikalischen Vorgänge Hand in Hand. Das Wesen der letzteren wird dem Verständnis am leichtesten nahe gebracht, wenn man sich auch über die dabei obwaltenden thermischen Beziehungen zahlenmäßig Rechenschaft ablegt. Die Wärmetönungen der wenigen hier hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen, die entweder endothermer oder exothermer Natur sein können, sind zwar schon längst ermittelt, doch stimmen die erhaltenen Werte nicht durchweg gut miteinander überein. In verschiedenen Büchern findet man die entsprechenden Zahlen oft etwas verschieden angegeben, je nachdem die Zahlen dieses oder jenes Experimentators als Grundlage benutzt wurden.

Für praktische Zwecke ist es zwar meist völlig gleichgültig, ob man beispielsweise eine um eine Kleinigkeit höhere oder niedrigere Bildungswärme des Kohlenoxyds in die Berechnung einführt. Es muß jedoch bei der rechnerischen Behandlung feuerungstechnischer Probleme störend empfunden werden, wenn die dabei zu benutzenden Grundzahlen nicht auf einer einheitlichen Basis beruhen.

Im folgenden soll kurz zusammengestellt werden, welche von den aus den bisherigen experimentellen Resultaten ableitbaren Zahlen für die entsprechenden Bildungswärmen nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse eine allgemeine Anwendung verdienen würden.

und ein starkes Fixierungsvermögen für Geruchstoffe besitzen.

Ein fast in jedem Jahresbericht wiederkehrendes Thema ist auch die essigsaure Tonerde. Kalle & Co.<sup>46)</sup> besitzen das D. R. P. 272 516 über den Zusatz von Hexamethylentetramin zu diesem häufig benutzten Präparat, ein weiteres Patent 277 149 verwendet an Stelle von festem Hexamethylentetramin eine wässrige Lösung von Formaldehyd und Ammoniak. Ferner fügen sie nach D. R. P. 272 516 noch Glycerin, Mannit und andere Verbindungen zur Erhöhung der Löslichkeit des Aluminiumacetats hinzu. Als Acetoform führte diese Firma auch ein diesen Patenten entsprechendes festes Ersatzmittel für essigsaure Tonerde ein; es besteht aus essig-citronensaurem Aluminium mit Hexamethylentetramin.

Der Bolus wird als Aufsaugungsmittel gern benutzt, besitzt aber an sich keine desinfizierende Wirkung. Die Elberfelder Farbenfabriken und Vial & Uhlmann, Frankfurt a. M., haben nun diesem Mangel durch Zusatz von antiseptisch wirkenden Substanzen abgeholfen. Die Elberfelder Farbenfabriken imprägnieren nach D. R. P. 273 770<sup>47)</sup> mit wenig oder unlöslichen Schwermetallverbindungen, während Biozym-Bolus der Firma Vial & Uhlmann einen Zusatz von Hefe bekommen hat.

Gegen Metalle beständige Lösungen desinfizierender Quecksilberverbindungen werden nach D. R. P. 278 734<sup>48)</sup> der Elberfelder Farbenfabriken durch Versetzen der Quecksilbersalze mit löslichen Silicaten und Ammoniak erhalten.

(Fortsetzung folgt.)

## Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Holzimprägnierung mit Salzen.

Von Dr. FRIEDRICH MOLL, Berlin-Südende.

(Schluß von S. 322.)

### XIV. Strontiumsals und Bariumsals.

Strontiumsulfat (38).  
Strontiumsulfid oder Strontiumhyposulfid (51).  
Bariumsulfid (51).  
Bariumsalz mit organischer Säure<sup>5)</sup> (11).  
Bariumsulfat<sup>5)</sup> (205).

### XV. Arsensals.

Sämtliche Arsensals sind sehr giftig und gute Schutzmittel gegen tierische Holzfeinde aller Art. Die neutralen Salze der alkalischen Erden und der Schwermetalle sind in Säuren leicht löslich, das Eisenarseniat löst sich in Ammoniak, das saure Eisenarseniat in Natronlauge, die neutralen Salze der Arsensäure (Arsenate) und einige saure Salze der alkalischen Erden lösen sich in Wasser.

#### Arsensäure.

Arsensäure mit Kochsalz, Sublimat, Kaliumnitrat, Kupferacetat (174).  
Arsensäure mit Kalkmilch, Kochsalz und Calciumsulfat (160).  
Arsensäure mit Arsensulfid, Chromsäure und Ammoniak (28).

#### Andere Arsenverbindungen.

Arsenik mit Eisensulfat, Kupferacetat und Alaun (192).  
Arsenik mit Eisensulfat und Nickelsulfat (63).  
Schwefelarsen und Kochsalz<sup>5)</sup> (171).  
Schwefelarsen und Arsensäure, Chromsäure und Ammoniak (28).  
Arsensals aller Art (187).  
Arsenikies (188).  
Eisenarseniat mit Kalilauge (180).

<sup>46)</sup> Angew. Chem. 27, II, 282, 563 [1914].

<sup>47)</sup> Angew. Chem. 27, II, 378 [1914].

<sup>48)</sup> Angew. Chem. 27, II, 609 [1914].

### XVI. Halogene und ihre Salze.

Von den Salzen der Halogene sind die des Fluors durch Malenkowicz und Netsch als gute Holzschutzmittel erkannt worden. Auch die Verbindungen des Broms scheinen antiseptisch zu wirken. Ob dem Chlor- und Jod-Ion eine nennenswerte antiseptische Wirkung zukommt, ist zurzeit noch nicht entschieden. Die Chloride finden sich bei den Metallen. Die Verbindungen des Fluors, welche in der Holzkonservierung eine große Gruppe bilden, sind einer besonderen Abhandlung vorbehalten worden. Natriumbromid oder Natriumjodid mit Alaun und Kupfervitriol (99).

### XVII. Säuren.

Alle Säuren greifen in verschiedenem Maße das Holz an. Ihre Schutzwirkung ist nur von kurzer Dauer, da sie sehr bald mit anderen Stoffen Verbindungen eingehen. Einige, wie schweflige Säure und salpetrige Säure, welche Dämpfe geben, werden zum Töten von Insekten, z. B. Käfern in Möbeln und Wohnungen, benutzt.

Schweflige Säure (95).  
Salpetersäure mit Firnis (64).  
Chromsäure, Arsensäure, Arsenik und Ammoniak (28).  
Schwefelsäure<sup>5)</sup> (209).

### XVIII. Organische Verbindungen (außer den Teeren, Erdölen und deren Abkömmlingen).

Ihre Wirkung ist sehr unzuverlässig, da sie alle nach kurzer Zeit unter dem Einfluß der Luft und der im Holze vorhandenen Stoffe zerfallen.

Glanzruß (204).  
Salicylsäure mit Sublimat (176).  
Weinsteinsäure, Natriumbenzoat, Calciumbisulfid (173).  
Carbol mit Sublimat, Calciumchlorid (166).  
Seife in Methylalkohol, Ammoniumchlorid, Sublimat (108).  
Urin mit Kalkmilch (24, 59, 102, 104).  
Urin mit Kupferhydroxyd und Soda (25).  
Abkochung von Torf oder Humus (74, 96).  
Heringslake (140).  
Eichenloheabkochung (200).  
Ebenso unter dem Namen Phlobaphenlösung (179).

### Literaturnachweise.

#### Patente.

##### Belgien.

1. — 1847. Nr. 3421. Lafollic: CuSO<sub>4</sub>-Lösung.
2. — 1847. Nr. 3429. Knab: Kupfervitriol. (Franz. 2206).
3. — 1853. Nr. 6841. Dering: Franz. 9070.
4. — 1854. Nr. 6868. Legros: Franz. 9800.
5. — 1856. v. 20./8. Jackson: Franz. 16 362.
6. — 1861. Nr. 10 298. Beckmann.
7. — 1866. Nr. 20 391. Manne.
8. — 1870. Nr. 27 230. Tack.
9. — 1870. Nr. 27 671. Tack und Vasseur.
10. — 9100. Nr. 161 048. Ferrel: Aluminiumsulfat und Rückstand von Carbonaten.
11. — 1902. Nr. 161 292. Flamache: Bariumsalz, das wasserlöslich ist oder durch Zusatz organischer Säuren löslich wird.
12. — 1905. Nr. 187 725. Herre: Franz. 369 985.
13. — 1907. Nr. 200 127. Himmelsbach: Kyanisierungsanlage.
14. — 1908. Nr. 210 675. Diamand: Salze in Brikettform verwenden.
15. — 1909. Nr. 213 234. Chloride Elektr. Storage Co.: Elektrisch imprägnieren mit Ätzkali in Alkohol.

##### Canada.

16. — 1856. Nr. 634. Tomkins.
17. — 1901. Nr. 73 431. Lawrence: Wie U. S. A. Nr. 683 363.
18. — 1910. Nr. 126 669. Watson: Lösung von Eisencarbonat, welches sich im Holze in Eisenacetat verwandeln soll.
19. — 1910. Nr. 126 670. Watson: Lösung von Eisenacetat.
20. — 1910. Nr. 127 420. Hardmann & Schwerdtner: D. R. P.
21. — 1910. Nr. 135 558. Illingworth: Wie U. S. A. Nr. 1 025 628.

##### Dänemark.

22. — 1904. Nr. 6318. Albrechtson: Gesättigte Kochsalzlösung mit Chilesalpeter.
23. — 1910. Nr. 13 681. Hardmann & Schwerdtner: D. R. P.

Deutschland.

24. — 1878. Nr. 8166. Franks: Kalkmilch und Urin.  
25. — 1885. Nr. 33 700. Röper: Kalkmilch, Urin und Sodalösung.  
26. — 1900. Nr. 119 574. Beddies: Abkochung von Torferde mit antiseptischen Salzen. Soll gummiartige Häute geben.  
27. — 1908. Nr. 228 513. Hartmann & Schwerdtner: Natriumzinkat.  
28. — 1908. Nr. 232 380. Nördlinger: Wässrige Lösungen von Schwefelarsen, Arsensäure, Chromsäure mit solchen Mengen Ammoniak, daß ein sich etwa bildender Niederschlag stets in Ammoniaküberschuß löslich ist.

Frankreich.

29. — 1832. Nr. 8899. Sterling, London: Sublimatlösung 1 : 20.  
30. — 1838. Nr. 11 308. Ardouin: Kupfersalze wie Acetat, Chlorid oder Vitriol als 3%ige Lösung.  
31. — 1840. Nr. 11 732. Bourdon: Lösung von: Bleioxyd oder Zinkoxyd; Sulfat von Cu oder Fe, Zn, Ca, Mg, Ba, Al, Na; Carbonat von Na oder Ba. Schweflige Säure, Teersäure, Öle, Harz. Kalkwasser, Salpeter, Sublimat. Gerbsäure.  
32. — 1844. Nr. 330. Mermet: Eisensulfat oder Kupfersulfat-tränkung.  
33. — 1846. Nr. 2206. Knab: Kupfervitriollösung von 2%, dicht unter dem Siedepunkt zum Tränken.  
34. — 1847. Lafollie:  $\text{CuSO}_4$ .  
35. — 1848. Nr. 3560. Hoens & Wronsky: Tränken mit Alaunlösung, Kochen in Öl und tränken in Eisenoxyd. Soll Holz in metallische Masse verwandeln.  
36. — 1853. Nr. 9070. Dering: Abfall galvanischer Batterien: Zinksulfat und Zinkchlorid.  
37. — 1854. Nr. 9800. Legros: Manganchlorid, ev. mit etwas Kresot vermischt.  
38. — 1854. Nr. 9815. Lemoine: Strontiumsulfat.  
39. — 1853. Nr. 12 331. Réal: Zinkchlorid und Zinksulfat oder Alaun mit Schwefel oder Calcium-, Eisen- und Kupfersulfat einpressen.  
40. — 1855. Nr. 13 893. Pouillet: Grünes Holz sofort brauchbar durch schnelles Eintauchen in Lösung von Alkalien. Saft soll koagulieren, und Holz trocknen.  
41. — 1856. Nr. 15 169. Crasset: Calciumsulfid.  
42. — 1856. Nr. 16 362. Jackson: Zinkchlorid und Ferrichlorid.  
43. — 1858. Nr. 21 645. Casult: Zinksilicat.  
44. — 1861. Nr. 50 393. Rattray: Alkalisulfidlösung.  
45. — 1863. Nr. 57 375. Fumet & Dejort: Kochsalz oder Seesalz einpressen oder einlaugen.  
46. — 1863. Nr. 60 268. Vannequé: Kalkmilch, Kupferoxyd, Kupfervitriol, Eisensulfat, Schwefel, Alaun und Knoblauch.  
47. — 1864. Nr. 61 386. Bazin: Erst Alaun (Fixiersalz), dann Metallsalz.  
48. — 1864. Nr. 65 456. Abramovicz: Metallsilicat.  
49. — 1864. Nr. 65 601. Megret: Alaun, Zinksulfat.  
50. — 1865. Nr. 69 799. Vannequé: Kupfervitriol, Pottasche, Alaun, Kalk und Seesalz.  
51. — 1870. Nr. 90 367. Tack: Barium- oder Strontiumsulfat oder Hyposulfit.  
52. — 1873. Nr. 103 622. Pereire: Mutterlaugen von Kochsalzgewinnung.  
53. — 1874. Nr. 104 352. Richard: Kochsalzlösung.  
54. — 1874. Nr. 105 181. Rogé: Bleisalze, wie die Plumbate des Calciums, Kaliums, Natriums oder das basische Bleiacetat.  
55. — 1875. Nr. 107 215. Richard: Gegen Feuer und Schwamm: Kochsalz mit oder ohne Alaun.  
56. — 1876. Nr. 115 976. Poussier: Aluminiumborat.  
57. — 1877. Nr. 125 963. Gouillon: Essigsäures oder holzessigsäures Cu, Ca, Zn, Ba.  
58. — 1878. Nr. 125 979. Escalonne: Holzessigsäure Salze, deren Basis ein giftiges Metall ist.  
59. — 1878. Nr. 135 802. Franks: Kalkmilch und Urin.  
60. — 1882. Nr. 151 818. Burq: Salze des Eisens, Kupfers und Zinks.  
61. — 1883. Nr. 159 098. Koch & Herre: Eisensulfat, Kochsalz und Alaun.

62. — 1886. Nr. 179 220. Ettlinger: Erst Dämpfen, dann einpressen einer Lösung von Pyrolignit des Eisens und Calciumchlorid.  
63. — 1890. Nr. 209 880. Maucion: Lösung von Eisensulfat oder Nickelsulfat mit etwas Carbol und Arsenik.  
64. — 1891. Nr. 217 919. Martha: Erst schwach gesäuertes Wasser, dann Salpetersäure verdünnt, endlich ein Firnis.  
65. — 1897. Nr. 266 309. Bianchi: Aluminiumsalze, besonders Aluminiumsulfat.  
66. — 1898. Nr. 279 052. Penières: Formollösung.  
67. — 1901. Nr. 305 853. Beddies: D. R. P.  
68. — 1902. Nr. 348 477. Waneck: Salze sollen in Ketonen, wie Aceton, gelöst werden, damit sie besser als in wässriger Lösung in das Holz eindringen.  
69. — 1906. Nr. 369 985. Herre: Lösungen von Metallsalzen: Die Hölzer sollen in der Lösung gekocht werden und dann das Bassin abkühlen lassen.  
70. — 1907. Nr. 411 379. Hartmann & Schwerdtner: Wie D. R. P.  
71. — 1908. Nr. 417 595. Blavinhac: Kupferacetat und Kupfersulfat.  
72. — 1909. Nr. 436 589. Lindemans: Alkali- oder Erdalkalisulfidlösung.

Großbritannien.

73. — 1791. Pat.: Eisenvitriol, Kupfervitriol und ähnliche Salze.  
74. — 1801. Grasnan: Auszug von Humuserde.  
75. — 1816 und 1826. Forster: Lösungen von Kochsalz.  
76. — 1832. Nr. 6253. Kyan: Quecksilberchlorid.  
77. — 1836. Nr. 7001. Kyan: Dasselbe. Anordnung des Tanks.  
78. — 1838. Nr. 7747. Burnett: Tränken oder Anstreichen mit Lösung von Zinkchlorid.  
79. — 1847. Lafollie:  $\text{CuSO}_4$ .  
80. — 1853. (28./3). Dering: Abfallauge von galvanischen Batterien.  
81. — 1856. Nr. 1598. Condy: Kalium- oder Natriumpermanganat.  
82. — 1858. Nr. 1395. Broomann: Erst dämpfen, dann tränken mit Lösung von Kupfervitriol.  
83. — 1858. Nr. 2566. Clark: Erst Zinksilicat, um die Poren zu schließen, dann Ätzkalk, um Saft zu entfernen, dann Kupfervitriol und Rhodiumsulfat als Antisepticum.  
84. — 1859. Nr. 1708. Orioli: Lösung von Aluminiumhypochlorid.  
85. — 1860. Nr. 2731. Cobley: Lösung eines gebrannten Kupfererzes mit Magnesium- oder Natriumchlorid.  
86. — 1862. Nr. 1625. Payras: Lösung von Zinkchlorid und Zinksulfat. (Abfallauge von galvanischen Batterien.)  
87. — 1862. Nr. 2759. Chatwood: Kupfersulfat, Eisensulfat, Ammoniumsulfat oder Alaun.  
88. — 1862. Nr. 3127. Townsend: Lösung von Magnesium- oder Calcium- oder Natriumchlorid gemischt mit der Lösung des Chlorids oder Sulfats des Zinns, Zinks oder Kupfers usw.  
89. — 1863. Nr. 243. Barlow: Einpressen einer heißen Metallsalzlösung.  
90. — 1866. Nr. 35. Clark: Angesäuertes Wasser einpressen.  
91. — 1866. Nr. 2245. Manne, Paris: Lösung von Kupfervitriol, Pottasche, Alaun und Kalk.  
92. — 1869. Nr. 3174. Spice: Calciumchlorid.  
93. — 1871. Nr. 2144. Gedge: Gegen Feuer und Schwamm: Lösung von Kochsalzen und Alaun.  
94. — 1873. Nr. 640. Fremlin: Holz für Brauereibottiche kochen in Lösung von Calciumbisulfat.  
95. — 1873. Nr. 1010. Fremlin: Lösung von schwefliger Säure.  
96. — 1874. Nr. 1526. Knowles: Abkochung von Torf.  
97. — 1875. Nr. 1126. Gardner: Metallsalze, wie Eisen-, Kupfer- oder Zinksulfat.  
98. — 1875. Nr. 2144. Gedge: Kochsalz oder Kochsalz mit Alaun.  
99. — 1876. Nr. 1186. Sainsbury, Paris: Lösung von Alaun, Kupfervitriol, Natriumbromid und Natriumjodid.  
100. — 1876. Nr. 4363. Alexander: Für Pflasterklötze usw. Bleisulfat, Ammonphosphat, Calciumchlorid, Sublimat und Natriumcarbonat.  
101. — 1878. Nr. 2002. Food: Kali- oder Natronlauge, Salpeter, Zucker, Natriumchlorat und Phosphor.  
102. — 1880. Nr. 2828. Engel, Hamburg: Kalkwasser und Urin.



103. — 1880. Nr. 4026. Lake: Sulfat von Eisen oder Kupfer oder Zink.
104. — 1883. Nr. 5519. Egestorff: Wasser mit gebranntem Kalk und Urin oder Wasser mit Kalk und Natriumphosphat.
105. — 1883. Nr. 5855. Koch und Herre: Eisensulfat, Kochsalz und Alaun.
106. — 1884. Nr. 15 923. Alexanderson: Basisches Salz wie Alaun oder Aluminat des Chroms oder Eisens.
107. — 1886. Nr. 5994. Maucion: Arsenik und Phenol.
108. — 1889. Nr. 13 203. Name nicht auffindbar: Sublimat, Ammonchlorid, Seife, Methylalkohol, Terpentin und Wasser.
109. — 1900. Nr. 23 040. Beddies: Wie D. R. P.
110. — 1904. Nr. 18 699. Pryor: Eisensulfat, Salzsäure und Sublimat mit Wasser.
111. — 1908. Nr. 13 792. Eberhard: Wasserglas mit Chromsalzen und ev. geringen Mengen Metallbasen.
112. — 1910. Nr. 3740. Hartmann & Schwerdtner: D. R. P. 114.
113. — 1910. Nr. 10 173. Crocker: Anlage, Überlegbalken über Bassin, die in Scharnieren beweglich sind.
114. — 1910. Nr. 19 172. Middleton: Zinkchlorid und Aluminiumsulfat.
- Italien.
115. — 1886. Nr. 1444. Ettlinger.
116. — 1900. 7./5. Gualco: Lösung von Gualzinchite (?)
117. — 1910. Nr. 108 045. Hartmann und Schwerdtner.
- Luxemburg.
118. — 1910. Nr. 8329. Hartmann und Schwerdtner.
- Norwegen.
119. — 1878. Nr. 19. Loevig und Filsinger (?).
120. — 1904. Nr. 13 305. Cowles: Wie Österreich.
- Niederlande.
121. — 1860. Nr. 311. Elst und Smits: Kupfervitriol.
- Österreich.
122. — 1827. Lafite: Kalkwasser.
123. — 1832. Galster: Kalk.
124. — 1872. Nr. X/111. Guido Rütgers: Chlorzinklaug.
125. — 1872. Nr. X/181. Guido Rütgers: Quecksilbersublimatlösung, welche im Kessel unter Druck von 7 Atm. eingepreßt wird.
126. — 1872. Nr. X/182. Guido Rütgers: 8—14 Stunden in Sublimatlösung legen.
127. — 1872. Nr. X/216. Christoph Haller: Bleiwasser.
128. — 1873. Nr. X/285. Georg Schmidt & Georg Max Rauter: Holzessigsäure Zinklösung von 5° Bé.
129. — 1877. Nr. 27/846 (X/692). Henry Roge, Eduard Poret, Pierre Basso, Pierre Dupré: Bleioxydkalk oder Bleioxydnatron oder unterschwefligsaures Bleioxyd oder ammoniakalische Bleisalzlösungen oder basische essigsäure Bleisalze oder basische holzessigsäure Bleisalze.
130. — 1886. Nr. 36/481. Maucion: Wie Frankreich.
131. — 1898. Nr. 48/3728. Bernhardt Diamant: Kalkwasser und Schwefelsäure.
132. — 1898. Nr. 48/5664. Franz Richter: Trinitrophenol mit Kaliumoxydhydrat.
133. — 1898. Nr. 48/5722. Karl Petraschek: Borsäure, Borax, Eisendrehsäure.
134. — 1901. Nr. 5791. Beddies: D. R. P.
135. — 1906. Nr. 26 358. Cowles: Doppeltkohlen-saures Natron, vor allem gegen Saftflecke.
136. — 1910. Nr. 46 661. Hartmann & Schwerdtner: D. R. P.
- Sachsen.
137. — 1875. Nr. 4145. Häbler und Klötzer: Lösung.
- Württemberg.
138. — 1862. 24./9. Mayer: Imprägnierverfahren.
- Rußland.
139. — 1899. Nr. 2383. Kantor: Lösung von Aluminiumsulfat oder Aluminiumnatriumsulfat.
140. — 1905. Nr. 10 307. Wegner: Heringslake.
- Schweden.
141. — 1856. 29./4. Wennerström: Verfahren gegen Faulen.
142. — 1872. 12./2. Petri: Calciumsilicate.
143. — 1878. Nr. 6. Simonsson.
144. — 1885. Nr. 13. Alexanderson: Alkalische Tonerde und Eisen oder Chromsalze.
145. — 1885. Nr. 247. Alexanderson: Zusatz.
146. — 1895. Nr. 6889. Poulson: Wasserglas und Sublimat.
147. — 1904. Nr. 17 899. Cowles: Wie Österreich.
- Schweiz.
148. — 1907. Nr. 40 078. Himmelsbach: Kyanisieranlage.
149. — 1909. Nr. 50 988. Hartmann & Schwerdtner: D. R. P.
- Ungarn.
150. — 1901. Nr. 21 556. Beddies.
151. — 1906. Nr. 36 840. Horack: Holz zu Fußboden in Metallsalzlösungen kochen.
- Vereinigte Staaten.
152. — 1833. Nr. 238. Morgan: 6—12 Monate in Kalkwasser.
153. — 1838. Nr. 800. Kyan: Sublimatlösung.
154. — 1834. Nr. 810. Shepherd: Holzessig oder Eisensulfat oder Alaun oder Kochsalz.
155. — 1838. Nr. 877. Ringold (nach Vorschlag von Monteith 1835): Holz durchbohren, Loch mit Kalk füllen und Holz in Kalkwasser kochen.
156. — 1838. Nr. 934. Earle: Calciumsulfat und Eisensulfat.
157. — 1860. Nr. 29 363. Dain: Lösung von Salz, Lauge und Terpentinspiritus.
158. — 1865. Nr. 48 636. Hamar: Lösung von Eisensulfat.
159. — 1867. Nr. 65 674. Houghton: Salpeter, Alaun, Eisensulfat und Wasser.
160. — 1867. Nr. 68 069. Harding: Wasser mit calciniertem Kalk, Arsensäure, Kochsalz, Calciumsulfat.
161. — 1868. Nr. 81 172. Jaeger: Zinkoxyd und Kupfervitriol.
162. — 1877. Nr. 188 058. Akerhielm: Eisenvitriol.
163. — 1879. Nr. 231 419. Frank. D. R. P.
164. — 1881. Nr. 239 033. Dixon & Card: Lösung von Bleichlorid.
165. — 1883. Nr. 277 810. Teachman: Zinksulfat, Natriumhyposulfit, Kupfervitriol und Kaliumchlorat.
166. — 1885. Nr. 319 100. Konrad: Feuer und Schwamm: Ammonsulfat, Ammoncarbonat, Borax, Sublimat, Pfefferminz, Carbol, Natriumwolframat und Calciumchlorid.
167. — 1888. Nr. 387 375. Speitz: Heißes Bad von Wasser mit Schwefel und Quecksilber.
168. — 1888. Nr. 388 810. Beesly: Kaliumhydrat, Kaliumchlorat, Manganoxyd und Kaliumchlorid.
169. — 1890. Nr. 419 582. Card: Wasser mit 2% Zinkchlorid und 1 : 1000 Sublimat.
170. — 1891. Nr. 461 365. McKeon: Bad von Eisensulfat und nachheriger Anstrich von Harz oder Bitumen mit Mineralpulver.
171. — 1893. Nr. 506 493. Hall: Alkalihydrat mit irgendeinem Alkalicarbonat und irgendeinem Alkalialuminat, -silicat, -chromat, -arseniat, -sulfat usw. Besonders gut: Natrium- oder Kaliumhydrat, Soda und Arsensulfat gelöst in Natriumsulfatlösung.
172. — 1897. Nr. 606 702. Blodgett: Eisensulfat, Natriumsulfid, Natriumnitrat, Kochsalz.
173. — 1900. Nr. 626 435. May: Natriumbenzoat, Calciumsulfid, Boroglycerin, Weinsäure und Holzessig.
174. — 1901. Nr. 683 363. Lawrence: Kochsalz, Arsensäure, Sublimat, Kaliumnitrat und Kupfersubacetat.
175. — 1903. Nr. 746 678. Cowles: Gegen Blaufäule usw. Holz nach dem Einschlag schnell in Lösung von doppeltkohlen-saurem Natron tauchen (soll Oberfläche gerben).
176. — 1903. Nr. 764 913. Chapman: Schwefelsäure, Sublimat, und Salicylsäure in Wasser.
177. — 1903. Nr. 782 252. Kudysch: Rückstand der Essigsäurefabrikation: Kalkacetat.
178. — 1906. Nr. 839 551. Chapman: Grünes Holz mit Schwefelsäure behandeln. Soll trocknen und konservieren.

179. — 1910. Nr. 934 770. Hall: Alkalische Phlobaphenelösung. (Gerbmehllösung).
180. — 1910. Nr. 939 273. Woodblight & Later: Ferriarseniat, Calciumarseniat oder Kupfer oder Natriumarseniat und Calcium-, Natrium-, Kalium- oder Kupferhydroxyd und Natriumsulfid als Wasserlösung.
181. — 1910. Nr. 974 962. Hartmann & Schwerdtner: D. R. P.
182. — 1911. Nr. 1 001 657. Long: Kochsalz, Calciumsulfat, Zinksulfat und Eisensulfat in Wasser.
183. — 1912. Nr. 1 022 064. Curtis: Natriumcarbonat und Natriumsilicat zusammenschmelzen und in Wasser lösen und mit Chlor behandeln. Dieses gibt antiseptische Lösung.
184. — 1911. Nr. 1 025 628. Illingworth: Holz nach dem Einschnitt in Kalkwasser einlaugen und später mit ungelöschtem Kalk bedecken.

Britisch Indien.

185. — 1861. Nr. 70. Jackson: Verfahren gegen Faulen.

Vorschläge aus der Literatur.

186. — 100 n. Chr. Palladius und andere: Seesalz.
187. — 1730. Baster: Arsen- und Quecksilbersalze.
188. — 1768. Constable (nach Knowles): Anstrich mit Pulver von Arsenkies in Wasser.
189. — 1798. White (nach Knowles): Kalkwasserversuch mit dem Schiff Ametyst 1799—1809 zeigte, daß der Anstrich zwecklos war.
190. — 1815. Chapman: Tränken mit Kalkwasser.
191. — 1823. Kyan: Sublimat.
192. — 1826. Newmarch: Leinöl, Eisensulfat, Grünspan, Arsenik und Alaun.
193. — 1828. Marsh (Franklins Journal): Gelöschter Kalk mit Fischtran nach dem Vorschlage eines spanischen Kapitäns 1804.
- 1831—1838. Breant.
194. — 1835. Monteith (nach Paulet): Kalkwasser.
195. — 1837. Granville: Mutterlauge von Salinen.
196. — 1838. Bethell: nennt bei seinen Versuchen und in den ersten Patentschriften eine Reihe von Chloriden, Sulfaten und anderen Salzen.
197. — 1838. Boucherie: Wie Bethell.
198. — 1839. Charpentier (nach Paulet): Eisenvitriol und Alaun.
199. — 1841. Pons (nach Paulet): Eisennitrat, Salpeter, Alaun und Ferrocyankalium.
200. — 1841. Bourdon (nach Paulet): Abkochung von Eichenlohe.
201. — 1841. Münzing (nach Paulet): Mangavitriol.
202. — 1844. Burkes (nach Reichenbach): Wasserglas und Eisenvitriol.
203. — 1847. Fournier-Caillet: Kohlensaurer Kalk in Wasser mit Kohlensäure oder Mangansulfat.
204. — 1852. Rabe und Grabener (Zeitschr. d. österr. Ing. u. Arch. Ver. 124 [1852]): Glanzruß.
205. — 1853. Bischoff (Z. d. österr. Ing. u. Arch. Ver.): Schwefelbarium.
206. — 1868. Dingl. Journ.: Klippesches Mittel (Zusammensetzung unbekannt).
207. — 1868. Bee (nach Heinzerling): Borax.
208. — 1875. Justs Jahresberichte: Sodakalk.
209. — 1876. Leube, Pol. Notizblatt: Kreosozon, das ist 4%ige Schwefelsäurelösung.

Bücher:

- Britton: Dry rot in timber. 1875.  
Buresch: Der Schutz des Holzes. 1880.  
Falck: Hausschwammforschungen, Heft 6. Die Meruliusfäule des Bauholzes. 1912.  
Heinzerling: Die Konservierung des Holzes.  
Malenkowicz: Die Holzkonservierung im Hochbau. Wien 1907.  
Malenkowicz: Bestimmung der wachstumshemmenden Dosis. Österr. Chem.-Ztg. 1902.  
Paulet: Traité de la conservation du bois. 1870. [A. 66.]

## Etwas über Fäkalienkläranlagen für Fabriken.

Von Oberingenieur H. WINKELMANN.

(Eingeg. 27./5. 1915.)

Die Beseitigung der in gewerblichen Betrieben, Fabriken usw. sich ergebenden Klosettabwässer und Fäkalien ist oft mit Unannehmlichkeiten verbunden, da die betreffenden Aufsichtsbehörden bei einer beabsichtigten Erweiterung

der vorhandenen Anlagen meistens mit neuen und oft sehr erschwerenden Auflagen an die Unternehmer herantreten. In weitaus den meisten Fällen findet auch heute noch in Fabriken, welche keiner städtischen Kanalisation angeschlossen sind, keine eigentliche Beseitigung der Abwässer und Fäkalien statt; in der Regel werden diese in die unterhalb der betreffenden Klosettanlagen angeordneten Gruben geleitet, in welchen sich die festen Bestandteile durch Absitzen abscheiden, während die flüssigen Bestandteile durch ein Überlaufrohr in den natürlichen Vorfluter geleitet werden, ohne daß eine Neutralisierung oder Reinigung derselben für notwendig erachtet wird. Es ist wohl ohne weiteres einleuchtend, daß eine derartige Maßnahme hygienisch nicht einwandfrei sein kann.

Im nachstehenden soll auf die biologische Abwasserklärung nach vorausgegangenem Faulverfahren sowie im Anschluß hieran auf diejenige Bauart derartiger Anlagen eingegangen werden, die sich besonders für Fabrikbetriebe bewährt hat. Nachdem die vorliegende Frage auch nach wissenschaftlicher Richtung hin von verschiedener Seite untersucht worden ist (so u. a. von D u n b a r, T h u m m, Bredtschneider), und auch eine amtliche Stelle, die Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung in Berlin, sich ihrer angenommen hat, sind nunmehr genügend theoretische und praktische Grundlagen für die Errichtung und den Betrieb brauchbarer Fäkalienkläranlagen geschaffen worden. Die hier gewonnenen Erfahrungen sind zum Teil für die nachstehenden Ausführungen mit verwendet worden.

Bei den nach dem biologischen und vorangegangenen Faulverfahren gebauten Kläranlagen gelangen die Abwässer und Fäkalien in ein mehrteiliges, meistens aus Beton hergestelltes Becken von entsprechender Größe, in welches der Zufluß ununterbrochen erfolgt. Die sich in diesen einzelnen Faulbecken abscheidenden Schlammstoffe gehen hierbei in Fäulnis über. Die Ausräumung der Schlammstoffe muß von Zeit zu Zeit je nach Größe der Becken erfolgen, wenn die Wirkung der Anlage nachzulassen beginnt. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auch mit dem Faulverfahren keine vollständige Verflüssigung der Fäkalien zu erreichen ist, wie dies irrlicherweise von mancher Seite angenommen wird. Der Sedimentierungsprozeß spielt sich in den Faulkammern etwa wie folgt ab: Sobald die Sedimente in Fäulnis übergehen, setzt eine starke Sumpfgasgärung ein, welche den abgesetzten, faulenden Schlamm zeitweise in Form von Fladen nach oben treibt. Nach hierbei erfolgtem Gasaustritt sinken dann diese fauligen Stoffe wieder zu Boden, treiben je nach ihrer Zusammensetzung und nach Ablauf unbestimmter Zeit wiederholt nach oben und bilden dann eine mehr oder weniger starke und feste Schwimmdecke von oft lederartig zäher, oft auch wachsartiger Eigenschaft. Die Stärke dieser Schwimmdecke ist bedingt durch die Menge der erfolgten Luft- und Lichtzuführung; so haben z. B. erfahrungsgemäß Faulkammern mit abgewölbter Decke keine so feste Konsistenz wie offene Faulkammern. Andererseits findet man die stärksten Schwimmdecken in der Regel bei Anlagen, denen die Abwässer mit dem ganzen Gehalt der ungelösten Stoffe zugeführt werden. Die sich in den Faulkammern bildenden Gase, die nach T h u m m vorwiegend aus Sumpfgas, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoff bestehen, sind brennbar und bilden mit Luft vermischt explosive Gase. Das Betreten der Faulkammern mit offenem Licht ist daher in hohem Grade gefährlich. Die Ausscheidung der ungelösten Stoffe mit Hilfe des Faulbeckenverfahrens sind nach D u n b a r im Durchschnitt mit 60—70% und bei besonders sorgfältig bedienten Anlagen mit etwa 70% anzunehmen. Die Größe der Anlage richtet sich in der Hauptsache auch nach der Aufenthaltszeit der auszufaulenden Fäkalien in den Faulbecken. T h u m m verlangt hierfür eine Aufenthaltszeit von etwa 24 Stunden und bei kleinen Abwassermengen das Andertalbis- bis Zweifache dieser Zeitdauer im Gegensatz zu D u n b a r, welcher eine nur zwölfstündige Aufenthaltszeit für ausreichend erachtet und selbst in einzelnen Fällen mit nur sechsstündiger Absitzzeit gleiche Endergebnisse erzielt hat. So einleuchtend es nun wohl ohne weiteres ist, daß mit