

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 37—40

Aufsatzteil

10. Februar 1920

Alfred Werner.

1866—1919.

Von Prof. Dr. PAUL PFEIFFER.

(Eingeg. 14./1. 1920.)

Mit Alfred Werner, der am 15./11. 1919 von schwerem, unheilbarem Leiden durch den Tod erlöst wurde, hat die chemische Wissenschaft ihren größten Systematiker seit Kekulé verloren; seine bahnbrechenden Arbeiten über die Konstitution anorganischer Verbindungen werden unsere Wissenschaft noch auf Jahrzehnte hinaus befruchten.

Alfred Werner wurde am 12./12. 1866 in Mülhausen im Elsaß geboren. 1885 begann er seine Studien an der Technischen Hochschule in Karlsruhe, 1886 setzte er sie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich unter Lunge und Hantzsch fort. Er promovierte 1890 an der Züricher Universität mit einer Dissertation: „Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen“, ging im Winter 1891 zu Berthelot nach Paris und habilitierte sich 1892 am eidgenössischen Polytechnikum als Privatdozent. Schon im nächsten Jahre, im Herbst 1893, wurde er, noch nicht 27 Jahre alt, als Nachfolger von Viktor Merz zum außerordentlichen Professor an der Universität Zürich ernannt; 2 Jahre später beförderte ihn die Züricher Regierung zum Ordinarius.

Alfred Werner ist bis zu seinem Tode der Züricher Universität, zu deren größten und angesehensten Forschern und Lehrern er bald gehörte, treu geblieben; ehrenvolle Rufe nach Wien und Würzburg lehnte er ab. Als ihm 1913 der Nobelpreis für Chemie erteilt wurde, brachten ihm die Züricher Studierenden begeisterte Huldigungen dar. Schon damals muß die schwere Erkrankung, der er bald zum Opfer fallen sollte, ihre zerstörende Wirkung begonnen haben. Denn schon Ende 1915 sah sich Werner außerstande, die Vorlesungen weiter zu halten; er mußte sie dem Schreiber dieser Zeilen übertragen. Ein späterer Versuch, die Vorlesungen wieder aufzunehmen, scheiterte; 1919 legte Werner sein Lehramt nieder; noch im gleichen Jahre, wenige Wochen vor seinem 53. Geburtstag, beschloß er sein an Arbeit, aber auch an Erfolg so reiches Leben.

Werners genialste Tat, mit der er eine neue Entwicklungsphase der anorganischen Chemie begründete, ist die Aufstellung der Koordinationslehre. Als sich der junge 26 jährige Privatdozent Werner bei der Ausarbeitung einer theoretisch-chemischen Vorlesung in die damals herrschenden Theorien der Metallammoniak-salze und verwandter Verbindungen vertiefte, kam er bald zu der Überzeugung, daß die übliche Valenzlehre die Konstitution dieser Verbindungen nicht einwandfrei wiederzugeben gestattet. In genialer Intuition schuf er dann (1893) seine Koordinationslehre¹⁾, die im Laufe der Jahre immer weitere Gebiete der anorganischen und auch der organischen Chemie eroberte.

Zum besseren Verständnis der Wernerschen Lehre sei zunächst betont, daß man die chemischen Verbindungen zweckmäßig in Verbindungen erster Ordnung und Verbindungen höherer Ordnung, die sog. Molekülverbindungen, einteilt. Zu den Verbindungen erster Ordnung rechnen wir alle diejenigen Verbindungen, die aus zwei verschiedenen Elementen zusammengesetzt sind, also die Chloride, Oxyde, Sulfide, Nitride, Carbide, Hydride usw., und im weiteren Sinne auch solche, die sich aus diesen Verbindungen durch Ersatz von Atomen durch Atome anderer Art und durch Atomgruppen (Radikale) ableiten (CHCl_3 , COS , $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ usw.). All diese Substanzen bilden die Domäne der üblichen Valenzlehre, der sie mehr oder weniger genau gehorchen. Diese Valenzlehre versagt aber ganz, wenn wir sie auf die Verbindungen höherer Ordnung anzuwenden versuchen, d. h. auf diejenigen geradezu zahllosen Verbindungen, die sich aus den Verbindungen erster Ordnung durch Zusammenlagerung ihrer Moleküle zu Molekularaggregaten aufbauen; hierzu gehören u. a. die Hydrate, Metallammoniak-salze, Doppelsalze, Heteropolysäuren, Chinhydrone, Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen usw. Dadurch, daß man immer wieder ver-

sucht hat, die Kekulé'sche Valenzlehre auch auf die Molekülverbindungen zu übertragen, ist man zu ganz phantastischen Konstitutionsformeln gelangt, die der Entwicklung der Chemie mehr geschadet als genützt haben.

Werner verwirft die Anwendung der üblichen Valenzlehre auf die Molekülverbindungen; er stellt diese gewissermaßen auf eigene Füße und entwickelt für sie ein Lehrgebäude, welches große Scharen molekularer Verbindungen einheitlich zusammenzufassen und zahlreiche Isomerieerscheinungen dieses Gebietes auf die einfachste Weise zu erklären erlaubt.

Werner geht von der Voraussetzung aus, daß die Verbindungen erster Ordnung nicht ganz gesättigt sind, daß sie noch freie Affinitätsbeträge besitzen, kraft welcher sich ihre Moleküle zusammenzulagern vermögen. Die hierbei tätigen Kräfte nennt Werner Nebenvalenzen (Nebenvalenzkräfte), von denen er annimmt, daß sie, wie die „Hauptvalenzen“ der Verbindungen erster Ordnung, von Atom zu Atom wirken. Ebenso wie jedes Element eine maximale Hauptvalenzzahl besitzt, so kommt ihm auch eine maximale Nebenvalenzzahl zu, die von Element zu Element verschiedene Werte annehmen kann.

Unter Zugrundelegung des Begriffes der Nebenvalenz und des weiteren Begriffes der „indirekten Bindung“ („indirekt“ sind nach ihm solche Atome gegenseitig gebunden, zwischen die sich Moleküle wie NH_3 und H_2O eingeschoben haben; die indirekte Bindung ist eine lockere, eine ionogene), und durch ein genaues experimentelles Studium des chemischen und physikochemischen Verhaltens der einzelnen Verbindungen gelingt es Werner, für ganze Klassen von Molekülverbindungen, vor allem für die Metallammoniak-salze und die komplexen Doppelsalze mit derselben Sicherheit Konstitutionsformeln zu entwerfen, wie es für die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate auf Grund der Kekulé'schen Valenztheorie schon längst möglich war.

Wohl der wichtigste von Werner neu geschaffene Begriff ist der der Koordinationszahl. Entwickelt man nach den Wernerschen Prinzipien für die einzelnen Molekülverbindungen die zugehörigen Konstitutionsbilder, so erkennt man sofort, daß sie sich einem wichtigen Zahlenbegriff unterordnen. Man sieht, daß in konstitutionell zusammengehörigen Molekülverbindungen stets Zentralatome vorhanden sind, die mit einer und derselben Zahl von Atomen und Atomgruppen, sei es durch Haupt-, sei es durch Nebenvalenzen, verknüpft sind. Werner nennt nun die Zahl, die uns angibt, wie viele Atome in den Molekülverbindungen direkt mit einem bestimmten Zentralatom verbunden sind, die Koordinationszahl desselben. Die große Bedeutung der Koordinationszahlen liegt darin, daß für den Aufbau der Molekülverbindungen nur einige wenige charakteristische Zahlen in Betracht kommen. Alle bisher bekannten komplexen Kobaltsalze — es sind weit über 1000 — enthalten koordinativ sechswertige Kobaltatome; ebenso besitzen die Metallatome in den Molekülverbindungen des vierwertigen Platins, des Chroms, Rhodiums, Iridiums, Eisens, Zinks, Zinns usw. die Koordinationszahl 6. Die Koordinationszahl 4 kommt dem zweiwertigen Platin, dem Bor und dem Stickstoff zu, die Koordinationszahl 8 dem Molybdän, dem Wolfram usw.

Schon in seiner ersten Mitteilung über die Konstitution anorganischer Verbindungen diskutiert Werner eingehend die Frage nach der räumlichen Lagerung der Atome in den Molekülverbindungen. Er zeigt, daß sich zahlreiche, bisher rätselhafte Isomerieerscheinungen dann und nur dann einwandfrei erklären lassen, wenn man annimmt, daß in den Verbindungen mit koordinativ sechswertigen Zentralatomen oktaedrische Gruppierung herrscht, daß also in ihnen die Zentralatome räumlich symmetrisch, in Oktaederecken, von den 6 koordinierten Atomen und Atomgruppen umgeben sind. Durch die Aufstellung dieser „Oktaedertheorie“ erschließt Werner der Stereochemie ein neues großes Gebiet, welches sich schon nach wenigen Jahren der Stereochemie ebenbürtig an die Seite stellen sollte.

Man darf aber nicht etwa glauben, daß sich die koordinations-theoretischen Ideen Werners schnell durchgesetzt hätten. Das ist durchaus nicht der Fall. Die Kühnheit der neuen Ideen und die „organische“ Orientierung der meisten damaligen Fachgenossen

¹⁾ Z. anorg. Chem. 3, 267 [1893].

macht es begreiflich, daß Werner zunächst nur wenige Anhänger fand. Nun setzte aber bei ihm eine mehr als 20 jährige experimentelle Arbeitsperiode ein, die an Intensität des Schaffens kaum überboten werden kann; immer neue Reihen von Molekülverbindungen wurden in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern dargestellt und auf ihre Konstitutions- und Konfigurationsverhältnisse hin untersucht, bis ihm dann die wichtige Entdeckung optisch aktiver Molekülverbindungen gelang, deren Existenz er aus der Oktaedertheorie vorausgesehen hatte²). Damit war der Bann gebrochen. In immer weiteren Kreisen erkannte man die große Bedeutung der Koordinationslehre für die chemische Systematik. Die Erteilung des Nobelpreises im Jahre 1913 bringt ihm die offizielle Anerkennung der Gelehrtenwelt.

Handelte es sich für Werner im Anfang wesentlich um den Ausbau der anorganischen Strukturlehre, so versuchte er später, seine Prinzipien auch zur Aufklärung organischer Molekülverbindungen nutzbar zu machen. So konnte er für die Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper, die sich meist durch charakteristische Farben auszeichnen, die Formel $R(NO_2)_r \dots C_nH_m$ beweisen, nach der die Nitrogruppen nebenvalenzartig an die ungesättigten Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffkomponente gebunden sind³). Durch seine Auffassung der Farblacke als innere Komplexsalze, d. h. als Salze, bei denen das Metallatom noch nebenvalenzartig an ein zweites Atom, meist ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom desselben Moleküls gebunden ist, hat er einen wichtigen farbertechnischen Vorgang dem Verständnis näher gebracht⁴). Ein physikochemisch wichtiges Ergebnis seiner Komplexsalzstudien ist der Befund, daß die Metallionen in wässriger Lösung mit Wassermolekülen verbunden sind, also in Wirklichkeit Metallhydratationen darstellen⁵). In engster Beziehung zur Theorie der Metallhydratationen steht eine von Werner entwickelte neue Auffassung der elektrolytischen Dissoziation, welche diese Erscheinung chemisch verständlich zu machen versucht⁶).

Die übrigen Arbeiten Werners seien nur kurz gestreift. Schon einige Jahre vor Aufstellung der Koordinationslehre hat Werner in Gemeinschaft mit Hantzsch, den er als seinen eigentlichen Lehrer stets hoch verehrte, die Stereochemie des Stickstoffs begründet, die in ihrer Grundidee auf Werner allein zurückgeht⁷). Nach Hantzsch-Werner sind die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms (unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen) nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, in dessen vierter Ecke das Stickstoffatom selbst steht. Durch diese einfache Annahme über die Valenzverteilung beim Stickstoff erhielten die eigenartigen Isomerieerscheinungen der Oxime eine einwandfreie Deutung; auch in der Chemie der Diazoverbindungen hat sich diese Theorie, nach späteren Arbeiten von Hantzsch, sehr gut bewährt.

Erinnert sei hier ferner an Werners Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz⁸), an seine Arbeit über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen⁹), an die von ihm vorgeschlagene Abänderung des periodischen Systems der Elemente¹⁰), an seine Studien über Phenanthren und seine Derivate¹¹) usw. Werners Arbeitskraft war enorm; beträgt doch die Zahl seiner Publikationen weit über 150, und sind doch unter seiner Leitung gegen 200 Dissertationen entstanden, deren Inhalt erst zum Teil in Fachzeitschriften publiziert worden ist.

Zu den klassischen neueren Werken der Chemie muß man Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ rechnen; das Buch ist eine Fundgrube anregender Ideen. Sein groß angelegtes Lehrbuch der Stereochemie wird wohl von allen auf dem Gebiete der Stereochemie praktisch und theoretisch arbeitenden Chemikern immer wieder zu Rate gezogen.

Es liegt nahe, Werners wissenschaftliche Persönlichkeit mit der August Kekulés zu vergleichen. Beide Forscher sind geborene Theoretiker, die in genialer Intuition Ordnung in große Gebiete der Chemie bringen. Während sich aber Kekulé am experimentellen Ausbau der Strukturchemie wohl beteiligt, ohne aber hier die füh-

rende Rolle zu spielen, ist Werner nicht nur als der Begründer der modernen Lehre der Molekülverbindungen, sondern auch als der größte Experimentator auf diesem Gebiete anzusehen; ohne seine experimentellen Arbeiten ist der heutige hohe Stand der Komplexchemie undenkbar.

Zu Emil Fischer, der ihm um wenige Monate im Tode vorausgegangen ist, bildete Werner einen ausgesprochenen Gegensatz. Wenn von Emil Fischer seine zähe, ausdauernde Energie, seine unersättliche Arbeitslust, sein durchdringender Verstand und seine angeborene Beobachtungsgabe gerühmt werden, so treffen diese Aussagen zwar in vollem Maße auch für Werner zu. Während sich aber Emil Fischer bei seinen Experimenten ganz durch die Naturbeobachtung leiten ließ und aller Spekulation gegenüber vorsichtig war, ging Werners ganzes Bestreben dahin, immer wieder neue experimentelle Belege für seine Theorie zu finden und diese weiter auszubauen.

Groß wie als Forscher war Werner auch als Lehrer. Er besaß ein glänzendes Wissen, beherrschte er doch in gleichem Maße die anorganische wie die organische Chemie. Wie verstand er es aber auch, den Studierenden in den Vorlesungen sein Wissen zu übermitteln! Zwar war sein Vortrag nicht kunstvoll aufgebaut und stilistisch ausgefeilt, dafür aber hatte er eine innere Wärme, die zündete. Man muß die Wernerschen Vorlesungen gehört haben, um zu begreifen, welch starken Eindruck sie auf die Zuhörer machten.

In jüngeren Jahren neigte Werner sehr dazu, sich mit den fortgeschrittenen Studierenden über chemische Probleme, vor allem über Tagesfragen der Chemie, zu unterhalten. Ich selbst werde nie die anregende Zeit vergessen, die ich im Wernerschen Institut als Praktikant und Assistent zugebracht habe. Es verging kaum ein Tag, ohne daß Werner zu mir kam, um mit mir die neuesten Publikationen oder etwa seine eigenen Arbeiten zu besprechen. Bei solchen Gesprächen wurde eifrig hin und her diskutiert. Man konnte Werner ruhig widersprechen, nur mußte man seine eigenen Anschauungen auch wirklich begründen können; auswendig gelerntes Bücherwissen schätzte er nicht besonders. Die von ihm eingerichteten Kolloquien, in denen die älteren Studierenden über oft recht schwierige Themata Vorträge hielten, die nachher zur allgemeinen Diskussion standen, werden sicher allen damals Beteiligten in schönster Erinnerung sein. Leider hat sich Werner in späteren Jahren immer mehr von allem persönlichen Verkehr mit den Studierenden zurückgezogen; die wissenschaftlichen Gespräche im Laboratorium wurden immer seltener. Die freie Zeit, die ihm nach Erledigung der Verwaltungsgeschäfte des von ihm erbauten prachtvollen Instituts und nach dem Halten der Vorlesungen verblieb, gehörte der wissenschaftlichen Forschung, mit welchem Erfolg, haben wir ja oben gesehen.

Eigenartig sah es auf Werners Experimentiertisch aus. Neben mehreren Gestellen mit Reagensgläsern, neben kleinen und größeren Filtriervorrichtungen bemerkte man an die hundert kleiner Schälchen, aus denen einem die verschiedenartigsten Farben entgegenleuchteten. Diese kleinen Glasschälchen bildeten das eigentliche Arbeitsgerät Werners. In diesen Schälchen wurden die Komplexverbindungen, welche die Assistenten in größerem Maßstabe hergestellt hatten, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur den verschiedenartigsten Reaktionen unterworfen, in ihnen entstanden die zahlreichen komplexen Salzreihen, die vielen Reihen isomerer Verbindungen, mit denen uns die Experimentierkunst Werners beschenkt hat.

Daß eine so ausgeprägte wissenschaftliche Persönlichkeit wie Werner Schule gemacht hat, ist nicht zu verwundern. Von akademischen Lehrern, die aus seiner Schule hervorgegangen oder wenigstens durch das Milieu des Züricher Instituts stark beeinflusst worden sind, seien hier Baudisch, Berl, Dilthey, Dubsky, Grün¹²), Gutbier, Jantsch, Karrer, Lifschitz, Pfeiffer und Stiasny genannt. Groß ist die Zahl jüngerer und älterer Forscher, die, ohne je bei Werner gearbeitet zu haben, die Wernerschen Ideen ihren Untersuchungen zugrunde legen, so daß auch sie in weiterem Sinne zu seinen Schülern zu rechnen sind.

Wer heutzutage chemische Fachzeitschriften durchblättert, der wird auf Schritt und Tritt koordinations-theoretischen Betrachtungen begegnen. Wie wir heute wissen, spielen Nebenvalenzbindungen eine maßgebende Rolle beim strukturellen Aufbau der beiden wichtigsten natürlichen Farbstoffe, des Blutfarbstoffs und

²) Ber. 44, 1887, 2445 [1911] usw.

³) Ber. 42, 4328 [1909].

⁴) Ber. 41, 1062, 2383 [1908].

⁵) Ber. 34, 1579 [1901]; 39, 1823 [1906].

⁶) Siehe hierüber Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.“ III. Aufl. S. 268.

⁷) Ber. 23, 11 [1890].

⁸) Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Ges. 36, 1 [1891].

⁹) Ber. 39, 1278 [1906].

¹⁰) Ber. 38, 914, 2022 [1905].

¹¹) Liebigs Ann. 321, 248 [1902].

¹²) Jetzt Chefchemiker der Schichtwerke in Aussig.

des Chlorophylls, die sich als typische innere Komplexsalze¹³⁾ erwiesen haben. Schon greift die Wernersche Lehre auf die Theorie physiologisch-chemischer Vorgänge, wie auf die Theorie der Krystallstruktur über. Immer mehr sucht man feinere Isomerieerscheinungen der organischen Chemie durch Anwendung von Nebenvalenzbindungen und Koordinationsformeln zu erklären. Ganz unentbehrlich erweist sich die Koordinationslehre für das Verständnis analytischer Reaktionen; auch zahlreiche Farbenreaktionen der organischen Chemie (z. B. die Halochromieerscheinungen und die Eisenchloridreaktionen der Phenole) werden uns nur mit Hilfe dieser Lehre verständlich. So läßt sich denn mit Sicherheit voraussagen, daß Wernersche Ideen noch auf lange Zeit hinaus einen starken Einfluß auf die Entwicklung unserer Wissenschaft ausüben und diese mächtig fördern werden. [A. 8.]

Salzgemische als Holzschutzmittel gegen Schwamm und Fäulnis.

Von Dr. F. MOLL, Südende-Berlin.

(Eingeg. 20./12. 1919.)

Die Verwendung von Salzgemischen zur Holzimprägnierung gehört im wesentlichen der Neuzeit an. Man kann, wenn man will, zwar die uralten Verfahren des Einlagerns des Holzes in Seewasser oder Salinenabwässer hierzu zählen, aber denen, die diese Wässer zum Holzschutze benutzten, haben sie immer nur als einheitliche Stoffe gegolten, und sie haben nie den Gedanken gehabt, daß etwa verschiedene in ihnen enthaltene Stoffe auch Träger verschiedener Wirkungen sein könnten. Der den Salzgemischen zugrunde liegende Gedanke, daß man die verschiedenen für die Holzkonservierung wichtigen Eigenschaften der Schutzstoffe, soweit sie sich nicht zufällig in einem Stoffe vereinigt finden, auch durch geschickte Auswahl und Zusammenmischung einzelner nur mit der einen oder anderen dieser Eigenschaften versehener Stoffe zusammenfügen könne, findet sich klar zum ersten Male um das Jahr 1850 ausgesprochen. Im wesentlichen ist er durch die Anforderung, drei an sich grundverschiedenen Bedingungen, nämlich dem Schutz gegen Schwamm (Fäulnis), Tiere (Insekten, Bohrwurm) und Feuer durch einen Imprägnierungsvorgang zu genügen, hervorgerufen worden. Meist wird die Schutzwirkung gegen Schwamm als Grundlage genommen und die anderen Wirkungen zusätzlich behandelt. Der Franzose Rea list, soweit die Patentschriften sehen lassen, der erste gewesen, welcher ein Patent auf Salzgemische in diesem Sinne erhalten hat. Als Schwammenschutzmittel nahm er Chlorzink und Kupfervitriol, die seit Boucherie und Burnetts Erfindungen hierzu allgemein benutzten Stoffe, und fügte ihnen als Feuerschutzmittel den für diesen Zweck ebenfalls seit undenklichen Zeiten benutzten Alaun hinzu. Von einem im Jahre 1826 dem Engländer Newmarch erteilten Patent auf einen Schiffsbodenanstrich ausgehend, nimmt Leech 1877 ein Patent auf Holzimprägnierung mit Kupfervitriol und Arsenik, so den Schwammenschutz mit dem Schutz gegen Insekten verbindend.

Neben diesen Hauptzielen gehen andere her. Vielfach soll der Zusatz, wie z. B. von Alaun und Chrom, den Zweck haben, die Schutzstoffe im Holze zu fixieren. Man lehnt sich dabei an ähnliche Erfahrungen der Zeugfärberei an. Beispiele hierfür sind die Patente von Bazin (1864): Metallsalz mit Alaun, Vannéqué (1865): Kupfervitriol, Pottasche, Seesalz und Alaun, und Megret (1864): Kupfervitriol und Alaun. Ihnen reiht sich aus neuester Zeit das „B.-M.“-Verfahren an (1908): Zinkchlorid, Kupfervitriol und Alaun.

Die neuere Entwicklung der Salzgemischverfahren setzt etwa 1896 mit dem Patent des Münchener Architekten Hasselmann ein. Die gänzliche Unkenntnis Hasselmans in bezug auf die Vorgänge bei der Imprägnierung hat zwar in seinen Händen bis in die jüngste Zeit eine Reihe von schweren Mißerfolgen hervorgerufen, aber andererseits sind aus seinem ersten Patent in den Händen erfahrener Fachleute die Verfahren hervorgewachsen, welche heute für die Imprägnierungstechnik die größte Bedeutung haben, die „Wolman'schen Salzgemische“. Hasselmann trankte

zuerst das Holz mit Eisenvitriol und Alaun, Chlorcalcium und Kalkmilch. Hierbei bilden sich feste Niederschläge im Holz, welche den Effekt der Imprägnierung beeinträchtigen. Um zudem den Nachteil einer zweimaligen Behandlung zu beseitigen, mischte Hasselmann bald danach Kupfer- und Eisenvitriol, welcher in den Abwässern mancher Hütten als Adlervitriol vorkommt, mit Alaun und Kainit und trankte hiermit das Holz bei hohem Druck und 140°. Die bayerische Eisenbahnverwaltung unterstützte ihn in weitgehendstem Maße, und unter Leitung des Bauinspektors Bleibinhaus der staatlichen Imprägnieranstalt zu Kirchseon wurden gegen 100 000 Schwellen nach diesem Verfahren imprägniert. Gefault ist von diesen wohl nur wenig, aber die Schwellen zerbrachen, wenn sie vom Wagen abgeladen wurden. Das Holz war nämlich zu Cellulose zerkocht. Die weiteren „Verfahren“ Hasselmans können übergangen werden. Sie führten nur zu ähnlichen Mißerfolgen. Wolman, welcher den grundlegenden Fehler der Hasselmann'schen Gedanken erkannte, setzte zunächst die Temperatur herunter und fügte dann dem Gemisch Salze organischer Säuren zu, um die Abspaltung von auf den Zusammenhang des Holzes schädlich wirkenden Säuren zu verhindern. Seine Aufmerksamkeit richtete sich dann auf die Verbindungen des Fluors, und so mischte er 1907 die Metallsalze mit Flußsäure, um noch im selben Jahre sein deutsches Patent 241 863 herauszubringen: Mischungen von Schwermetallsalzen unter Zusatz von Fluornatrium. Gleichzeitig hatte Wolman auch die neueren Erfahrungen mit den salzähnlichen wasserlöslichen organischen Verbindungen beachtet. So war es schließlich nur noch ein Schritt, beide Klassen von Stoffen, deren antiseptische Wirksamkeit sich in zahlreichen Fällen hinreichend bewährt hatte, zu vereinigen, und sich damit ganz von den Hasselmann'schen Bestrebungen zu trennen. Während noch bei den Hasselmann'schen Verfahren die Vorstellungen über die Wirkungsweise ganz an die der Alchymisten und Adepten erinnern, sind die Wolman'schen Verfahren seither, wenn auch der Gedanke der additiven Eigenschaften der Ionengiftigkeit noch nicht klar ausgesprochen wird, doch ganz auf der Anschauung aufgebaut, daß die dem einen Salze fehlenden Eigenschaften durch Zumischung anderer Salze ergänzt werden können. In ähnlicher Richtung ging in Österreich der Pionierhauptmann Malenkowicz vor. Die Wolman'schen Salzgemische sind den verschiedensten Verwendungszwecken entsprechend zusammengesetzt, und auch die Arbeitsverhältnisse der chemischen Industrie bedingen manche Rücksichten in der Auswahl der Zusätze. Für Feuerschutzwirkung werden Ammonium-Magnesiumsalze beigelegt. Gegen Bewachsen mit Schimmelpilzen und Algen haben sich mehrere organische Verbindungen außerordentlich wirksam gezeigt, von denen Phenol, Kresol und Naphtholverbindungen genannt sein mögen. Die starke Löslichkeit wird durch Fixierung auf der Holzfaser durch Chrom vermindert. Zurzeit werden Salzgemische angewendet, welche etwa 70% Fluornatrium und 30% Phenol-Chromsalze enthalten.

Daß die Grundgedanken richtig waren, haben die Erfahrungen der vergangenen 10 Jahre gezeigt. Fluorsalze, vor allem das Fluornatrium, haben sowohl bei der Imprägnierung von Telegraphenstangen für die österreichische Telegraphenverwaltung, wie in Gestalt der Wolman'schen Salzgemische zum Schutze des Grubenholzes, bei der deutschen Reichspost und den europäischen Eisenbahnen sehr gute Dienste geleistet. Über die Bewertung der organischen Verbindungen für sich angewandt, ist zwar noch nicht das letzte Wort gesprochen. Einzelne, wie die, welche heute beim Aufbau der Salzgemische benutzt werden, sind zweifellos für die Zwecke, für die sie zugefügt werden, außerordentlich geeignet. Über die allgemeine Eignung organischer Verbindungen zum Holzschutz fehlt es dagegen noch an systematischen Untersuchungen. Soweit derartige Verbindungen in Frage kommen, kann also vor der Hand immer nur von Fall zu Fall ihre Eignung durch Erprobung in der Praxis festgestellt werden. Fehlschläge, die schon der erfahrene Fachmann kaum vermeiden kann, sind daher, wenn sich Laien auf das Gebiet der Holzkonservierung wagen, bei dieser Klasse von Stoffen die Regel. Ein warnendes Beispiel sind die schweren Mißerfolge mit dem auf Empfehlung Faleks zum Schutz von Bergbauhölzern benutzten Mykantin. Noch viel bedenklicher ist das von Dr. Bub empfohlene Gemisch von Sublimat mit Fluornatrium. Bub behauptet, daß infolge Zumischung von Fluornatrium die Wirksamkeit des Sublimats außerordentlich erhöht wird. Eine Bestätigung dieser Behauptung konnte jedoch trotz sorgsamster Arbeit von anderen Forschern nicht gefunden werden. Im Gegenteil konnte bis zur Überzeugung klargelegt werden, daß die Giftwirkung von Salzen genau wie manche andere Eigenschaften von Salzen (Gewicht, Farbe, elektrolytische Leit-

¹³⁾ Der Begriff „inneres Komplexsalz“ stammt von H. Ley (Z. f. Elektrochem. 10, 954 [1904]).