

des Chlorophylls, die sich als typische innere Komplexsalze¹³⁾ erwiesen haben. Schon greift die Werner'sche Lehre auf die Theorie physiologisch-chemischer Vorgänge, wie auf die Theorie der Krystallstruktur über. Immer mehr sucht man feinere Isomericerscheinungen 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 Werner'sche 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 gehörte im wesentlichen der Neuzeit an. Man kann, wenn man will, zwar die uralten Verfahren des Einlagerns des Holzes in Seewasser oder Salinenabwasser hierzu zählen, aber denen, die diese Wässer zum Holzschutze benutztten, 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 Zusammensetzung einzelner nur mit der einen oder anderen dieser Eigenschaften verschener 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 Real ist, soweit die Patentschriften sehen lassen, der erste gewesen, welcher ein Patent auf Salzgemische in diesem Sinne erhalten hat. Als Schwammschutzmittel nahm er Chlorzink und Kupfervitriol, die seit Boucheire 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 Schwammschutz 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 Bazi (1864): Metallsalz mit Alaun, Vanneau (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 Hasselmanns 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 „Wolmanschen Salzgemische“. Hasselmann tränkte

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 Abwassern mancher Hütten als Adlervitriol vorkommt, mit Alaun und Kainit und tränkte 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 Kirchseeon 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“ Hasselmanns können übergegangen werden. Sie führten nur zu ähnlichen Mißerfolgen. Wolman, welcher den grundlegenden Fehler der Hasselmannschen 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 salzhähnlichen 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 Hasselmannschen Bestrebungen zu trennen. Während noch bei den Hasselmannschen Verfahren die Vorstellungen über die Wirkungsweise ganz an die der Alchymisten und Adepts erinnern, sind die Wolmanschen Verfahren seither, wenn auch der Gedanke der additiven Eigenschaften der Ionengiftigkeit noch nicht klar ausgesprochen wird, doch ganz auf der Anschabung aufgebaut, daß die dem einen Salze fehlenden Eigenschaften durch Zunahme anderer Salze ergänzt werden können. In ähnlicher Richtung ging in Österreich der Pionierhauptmann Malenkowicz vor. Die Wolmanschen 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 beigegeben. 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. Fluosalze, vor allem das Fluornatrium, haben sowohl bei der Imprägnierung von Telegrafenstangen für die österreichische Telegrafenverwaltung, wie in Gestalt der Wolmanschen 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 Falcks zum Schutz von Bergbauholzern benutzten Mykantin. Noch viel bedenklicher ist das von Dr. Bub empfohlene Gemisch von Sublimat mit Fluornatrium. Bub behauptet, daß infolge Zunahme 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]).

fähigkeit) eine rein additive Eigenschaft der Ionen ist, und daß sich die Giftwirkung von Salzgemischen in der allereinfachsten Weise durch Addition der Giftwirkung der Grundbestandteile ermitteln läßt.

Zum Schluß gebe ich, um die Entwicklung des Gedankens der Salzgemische noch einmal zusammenhängend zu zeigen, eine Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Patente in Stichworten.

I. Ältere Gruppe:

- Dänemark: 1904 Nr. 6318, Albrechtson: Kochsalz und Salpeter.
 Deutschland: 1878 Nr. 8166, Franks: Kalkmilch und Urin.
 1885 Nr. 33700, Röper: Kalkmilch, Urin und Soda.
 Frankreich: 1853 Real: Chlorzink, Kupfervitriol, Alaun.
 1863 Vannequé: Kupfervitriol, Eisensulfat, Alaun, Kalkmilch, Knoblauch.
 1864 Bazine: Metallsalz und Alaun.
 1865 Megré: Zinksulfat und Alaun.
 1865 Vannequé: Kupfervitriol, Pottasche, Seesalz, Kalkmilch, Alaun.
 1883 Koch und Herre: Eisensulfat, Kochsalz, Alaun.
 England: 1876 Sainsbury: Kupfervitriol, Alaun, Natriumbromid und -jodid.
 1876 Alexander: Bleisulfat, Ammoniumphosphat, Calciumchlorid, Sublimat, Soda.
 1904 Pryor: Sublimat, Eisensulfat, Salzsäure.

II. Hasselmannguppe:

- 1896: Hasselmann und Sonnenmann: Eisenvitriol und schwefelsaure Tonerde, danach Chlormalcium und Kalkmilch.
 1898: Hasselmann: Adlervitriol und schwefelsaure Tonerde und Kainit bei 140°.
 1904: Wolman: wie vor, aber bei niedrigeren Temperaturen.
 1908: Marmetschke und Brüning (B.-M.-Verfahren): Chlorzink, Kupfervitriol und Alaun.
 1911: Hasselmann: Eisenchlorid, Ammonium und Magnesiumchlorid.

III. Gruppe: Zusätze zum Neutralisieren freier Säuren:

- 1904: Wolman: Zusatz von Ammoniumacetat oder Ammoniumformiat.
 1907: Wolman: Schwermetallsalze mit Fluornatrium.
 1907: Malenkowicz: Schwermetallfluoride mit Kaliumfluorid.
 1907: Wolman: Metallsalze mit Flüssäure.
 1907: Malenkowicz: Die Holzkonservierung im Hochbau.
 1907: Diamand: Zusatz von Sulfitablaage.
 1906: Wolman: Zufügung organischer Verbindungen, wie von Kresolen.

IV. Gruppe: Gemisch organischer und anorganischer Verbindungen:

- 1902: Gaily: β -Naphthol und Fluornatrium.
 1912: Meister Lucius & Brüning: Phenole und ligninsulfosaure Salze.
 1913: Bayer & Co.: Chlorphenolquecksilber.
 1913: Grubenholzprägnierung: Fluor-, Phenol- und Chromsalze.
 1914: „ Phenol-, Polynitrophenole und Fluorsalze.
 1915: „ Fluor-, Naphtholverbindungen und Paraformaldehyd.
 1911: „ Ammonium-Magnesiumsalze mit Phenol-, Naphthol- und Fluorverbindungen.

[A. 205.]

Merkwürdige Beobachtungen bei der Verbrennung von Holzkohle mittels Salpetersäure.

Von FRIEDRICH C. G. MÜLLER, Brandenburg.

Holzkohle läßt sich im schwer schmelzenden Glasrohr ebenso bequem und glatt mittels Salpetersäuredampf verbrennen, wie mittels Sauerstoff. In das eine Ende des 15 mm weiten mit einer 20 cm langen Schicht feinkörniger, frisch ausgeglühter Holzkohle beschickten Rohres ist der Hals einer 50 ccm fassenden, 10 g KNO_3 und 20 g SO_4H_2 enthaltenden Retorte mittels eines Kautschukrings dicht eingepaßt. Das andere Ende ist mit einem gekühlten U-Rohr und dieses mit einer Tauchmeßglocke oder einer sonstigen Auffangvorrichtung verbunden. Nachdem das Rohr mit einem Reihenbrenner genügend erhitzt worden, wird mit einer ganz kleinen Flamme aus der Retorte NO_3H -Dampf ausgetrieben, bei dessen Einwirkung die vorderen Kohleteilchen unter lebhaftem Erglühen fortbrennen. Der Zustrom wird so geregelt, daß binnen 1 Minute etwa 500 ccm Gas in die Aufsaugglocke treten.

Eine größere Zahl solcher Versuche wurde von mir durchgeführt und die Gase analysiert, worüber eingehend in der Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht XXXII, 41 berichtet worden. Die beiden letzten Verbrennungen lieferten Gase folgender Zusammensetzung:

CO_2	57,2	55,2	52,2
CO	13,3	14,7	14,0
H_2	4,6	3,4	4,0
N_2	24,9	26,7	25,8
	100,0	100,0	100,0

Der überraschend hohe CO-Gehalt und die Anwesenheit von freiem Wasserstoff steht in Einklang mit den im vorangehenden Aufsatz mitgeteilten Beobachtungen bei der Verbrennung von Holzkohle mit Sauerstoff. Ganz merkwürdig aber ist die neue Beobachtung, daß das wässrige Kondensat im U-Rohr stets stark nach Ammoniak roch und auf 1000 ccm entwickelten Gases etwa 3 ccm Normalsalzsäure zu sättigen vermochte. Eine Theorie dieser Ammoniakbildung dürfte auf Schwierigkeiten stoßen, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Reaktionstemperatur innerhalb der brennenden Kohlenschicht nicht unter 1000° liegt.

Eine schulmäßige Analyse der Salpetersäure.

Eine empfindliche Lücke im Bereich des chemischen Unterrichtsexperiments war die, daß man nicht zeigen konnte, daß eine so wichtige anorganische Säure, wie die Salpetersäure, eine Stickstoffsäure ist, geschweige denn, daß ihre quantitative Zusammensetzung der Formel NO_3H entspricht. Die vorstehend beschriebene Verbrennung von Kohle durch Salpetersäuredampf kann nahezu als eine Lösung der Aufgabe gelten. Denn neben 26% N entstehen 52% CO_2 und 14% CO, woraus sich ohne weiteres das Volumenverhältnis von O_2 zu N_2 nahezu wie 2: 5 ergibt. Leider wird durch die erwähnten Nebenreaktionen das Ergebnis stark getrübt. Um dennoch zum Ziele zu gelangen, lag es nahe, die Kohle durch einen geeigneten chemisch einfachen Stoff zu ersetzen. Als solcher fand sich poröses, gekörntes Kupfer. Wenn man dieses statt Kohle in das Verbrennungsrohr bringt und sonst genau so verfährt, wie beschrieben, entweicht in die Auffangglocke reines Stickgas. Das Kupfer ist auf einige Zentimeter unter Erglühen zu Oxyd verbrannt, während die Hauptmenge dahinter rein rot verbleibt. Die Gewichtszunahme des Rohrs entspricht dem Sauerstoffgehalt, die des mit Chlormalcium beschickten U-Rohrs dem Hydratwasser. Aus diesen Daten ergibt sich nach Vornahme einer kleinen Korrektur wegen der im Apparat vorhandenen gewesenen Luft mit befriedigender Genauigkeit die Formel $N_2O_5 \cdot OH_2$, auch wenn die Wägungen mit einer nur auf 0,01 genau gehenden Tarierwaage vorgenommen werden. Der Versuch läßt sich binnen drei Viertelstunden durchführen, wobei selbstverständlich 30 Minuten Leerzeit sind, behufs Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur.

[A. 201.]