

zeigt. Da dieser im allgemeinen eine kleine Zahl in engen Grenzen ist, soll hier als weitere Kennziffer für diese Zemente das Verhältnis von Al. M. zu H. M. als Bindemodul „B. M.“ vorgeschlagen werden. Nach Tabelle IV a und b kann diese Verhältniszahl entsprechend den Werten von Al. M. und H. M. sehr große Werte annehmen, wodurch ein empfindlicher Ausschlag entsteht. Es soll dabei dies Verhältnis stets größer als der Aluminatmodul sein.

$$\text{B. M.} = \frac{\text{Al. M.}}{\text{H. M.}} > \text{Al. M.} > 2$$

Die bei vorstehenden Versuchen erhaltenen Zemente änderten beim Altern leider ihre Abbindezeit. Ganz frisch banden sie normal in 1,5–2 Stunden ab. Nach ungefähr ein Vierteljahr sank diese Zeit auf rund 30 Minuten. Die Ursache dieser Änderung ist schwer festzustellen. Veränderungen durch Atmosphärien sind ziemlich ausgeschlossen, da die Zemente in gut schließenden Flaschen aufbewahrt wurden. Deshalb ist anzunehmen, daß mit der Zeit eine Umlagerung eintritt, die die Reaktionsfähigkeit erhöht und so die Abbindezeit verkürzt. Die Druckfestigkeiten sind recht gering (Tab. IV). Da es sich aber hier um eisenreiche Schmelzen handelt und, wie vorher gezeigt wurde, die Calciumferrite nicht abbinden, ist dies nicht allzu erstaunlich. Außerdem scheint die Lagerung unter Wasser nicht zuträglich zu sein, da bei einigen ein jäher Abfall nach der Wasserlagerung eintrat<sup>24)</sup>. Vermutlich wird dabei ein Teil des Kalkes und Aluminiumhydroxydes herausgelöst, wie sich auch bei einigen Proben bestätigte.

#### Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde auf Grund von Schmelzversuchen und deren analytischer und kristalloptischer Auswertung gefunden:

1. Die Bauxite des Vogelsbergs lassen sich wie die französischen zur Darstellung von Schmelzzementen verwenden.

2. Als Feld dieser Zemente im Gibbsschen Dreieck ist, soweit aus den zu obigem Zwecke angestellten Untersuchungen entnommen werden kann, dasjenige anzunehmen, das K. Endell in seiner in den Protokollen des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1919 veröffentlichten Arbeit angibt.

3. Die Schmelze baut sich aus den Kristallen eines melilithähnlichen Körpers und einer glasigen Grundmasse auf, die entsprechend der Analyse der Schmelze beide variieren können. Das Abschrecken zeigte sich als von sehr geringem Einfluß.

4. Auf Grund optischer Untersuchungen und Lage und Verlauf der Grenzen wird auf nahe Verwandtschaft der Portland- und Aluminatzemente geschlossen. Getrennt scheinen sie nicht durch scharfe Grenzen, sondern es scheint ein allmählicher Übergang beider ineinander vorzuliegen über ein Gebiet zweifelhafter Produkte, die sowohl zur einen wie zur anderen Zementart gehören können.

5. Bei der Abbindung spielen sich ähnliche Vorgänge ab wie bei den Portlandzementen. Der Melilith beteiligt sich je nach seiner Zusammensetzung mit an den Reaktionen.

6. Die Säurebeständigkeit ist im allgemeinen recht hoch. Nur bei besonders eisenreichen Zementen zeigte sich nach achtwöchentlicher Lagerung in 10% iger Lösung von  $\text{KHSO}_4$  ein starker Angriff. Alle anderen Stücke, auch in 10% iger  $\text{MgSO}_4$ -Lösung, blieben unverändert. Anscheinend war sogar die Festigkeit noch gestiegen.

<sup>24)</sup> Gehler, Zement 1924, S. 160 ff.

7. Die Druckfestigkeit der Aluminatzemente läßt bei der Wasserlagerung nach.

Bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit hatten wir uns bei Einzelfragen des Rates des Herrn Dr. Nietzsche in Frankfurt a. M., Privatdozent für Chemie und Technik der hydraulischen Bindemittel an der Technischen Hochschule in Darmstadt zu erfreuen.

Für die besondere Herstellung und Überlassung von Dynamidonformsteinen sind wir dem Dynamidonwerk Engelhorn & Co., Mannheim, für die Überlassung von Elektroden sind wir der Elektrodenfabrik Lessing & Co., Nürnberg zu Dank verpflichtet. [A. 198.]

## Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel.

Von R. FALCK und S. MICHAEL.

Aus dem Mykologischen Institut der Forstlichen Hochschule Hannover-Münden.  
(Eingeg. 19. Aug. 1925.)

#### Inhalt:

1. Einführung: Der mycocide Schutzwert und die Methode seiner Bestimmung.
2. Das chemische und physikalische Verhalten des Sublimats gegenüber der Faser.
  - a) Die Wirkung von Holz auf die Sublimatlösung.
  - b) Der chemische Zustand des Sublimats auf der Faser.
  - c) Über die Auswaschbarkeit des Sublimats aus der Faser.
  - d) Die Wirkung von Zusätzen auf den chemischen Zustand und die Adsorption.
3. Diskussion.

Das Sublimat ist eines der ältesten, wirksamsten und in der Medizin seit früher Zeit am meisten verwendeten Desinfektionsmittel. Diesem Umstande verdankt es auch zum großen Teil seine frühe und weit verbreitete Anwendung als Holzschutzmittel. Das Sublimat kann aber für die moderne Imprägnationstechnik nicht in Frage kommen, weil es die Kessel zu stark angreift und sich auch nicht gleichmäßig im Holze verteilen läßt. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die Sublimattränkung der Hölzer in hölzernen oder steineren Behältern ohne Verwendung von Druck und Vakuum durchzuführen, ein Verfahren, das verhältnismäßig lange Zeit und viel Raum erfordert. Es muß auch gleich vermerkt werden, daß es trotz des langsamen Eindringens auch bei langer Einlagerung nicht gelingt, das Sublimat in tiefere Schichten einzuführen.

Für die Beurteilung des Wertes eines Holzschutzmittels kommen einerseits sein mycocider Wert und sein Preis in Betracht, andererseits die sonstigen, für den Stoff typischen Eigenschaften. Es kann auf diesem Gebiet nicht etwa wie bei der Medizin in Frage kommen, Mittel von spezifischer Wirkung unabhängig von der Preisfrage herzustellen (Salvarsan!), sondern ein solches Mittel muß in größeren Mengen zur Verfügung stehen und so billig sein, daß die Kosten des ganzen Schutzverfahrens die Konkurrenzfähigkeit des so behandelten Holzes mit anderen Stoffen (Eisen) nicht ausschließt.

#### 1. Der mycocide Schutzwert und die Methode seiner Bestimmung.

Zunächst kommt also der mycocide Wert in Betracht. Die erste Methode, sich Aufschluß über die Wirkung von Holzschutzmitteln zu verschaffen, ist die statistische. Solche Statistiken über die Lebensdauer, z. B. der nach bestimmten Verfahren getränkten Masten, werden von den Postverwaltungen und einzelnen anderen Verwaltungen geführt. Der Wert dieser statistischen Ergebnisse darf je-

doch nicht überschätzt werden. Ganz abgesehen davon, daß 20 Jahre und mehr erforderlich sind, um diese Feststellungen zu machen, und daß ein Versuchsansteller kaum die Ergebnisse selbst noch auswerten kann, kommt in Betracht, daß bei der Tränkung im großen, bei der Beschaffenheit des angelieferten Holzes und bei der Verschiedenheit des Standortes und der Infektionsbedingungen so viele verschiedene Faktoren einwirken, daß sich die Wirkung eines einzelnen Faktors nicht sicher erkennen läßt.

Daher ist man schon frühzeitig dazu übergegangen, den Wert der verschiedenen Substanzen im Laboratorium an schnell wachsenden und leicht kultivierbaren Pilzen zu untersuchen, indem der betreffende Stoff einem Agar- oder Gelatinenährboden zugesetzt und dann der mycocide Wert durch Feststellung derjenigen Konzentration ermittelt wird, bei der absolute Hemmung des Wachstums eintritt.

Durch diese Methode kam man zu ähnlichen Resultaten, wie sie in der reinen Bakteriologie erhalten worden waren, und die naturgemäß auch für die Bewertung eines Holzschutzmittels wertvolle Anhaltspunkte boten.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß das künstliche Agarsubstrat schon für Bakterien keine ganz normalen Verhältnisse darbietet, von dem natürlichen Substrat der Schwammarten, dem Holze, aber noch viel erheblicher abweicht. Auch verhalten sich die Schimmelpilze, insbesondere Penicillien, gegenüber Giftstoffen oft wesentlich anders als die eigentlichen Untersuchungsobjekte, die holzerstörenden Pilze.

Die Imprägnationstechniker haben sich daher auf diese Ergebnisse auch nicht verlassen, sondern stellten Versuche unter möglichst natürlichen Bedingungen an. Sie tränkten Stammabschnitte größeren Maßstabs auf verschiedene Art mit den in Betracht kommenden Holzschutzmitteln, vergruben dann diese Hölzer in den Erdboden oder setzten sie in besonderen Schwammkellern den Angriffen der Holzerstörer aus, indem sie befallenes und geschütztes Holz in unmittelbare Berührung brachten. Noch jetzt wird in ersten chemischen Fabriken und an anderen Stellen in dieser Weise gearbeitet. Da hier aber weder Art noch Beschaffenheit noch Umfang des Infektionsherdes feststanden, können auf diesem Wege keine eindeutigen und überzeugenden Resultate gewonnen werden. Immerhin fand man auf diesem Wege aber schon, daß Substanzen, die in der Bakteriologie als Antiseptika keine Rolle spielen, gegen die Holzerstörer wirksam sind, z. B. das Fluornatrium (Malenkovicz).

Gleichwohl haben diese früheren Versuche noch keinen entscheidenden Einfluß auf die Verwendung anderer als der allgemein gebräuchlichen Substanzen für den Holzschutz gehabt. Erst nachdem die Prüfungsmethoden so weit verbessert waren, daß man im Laboratoriumsversuch künstliche Schwammherde von bestimmter Art, gleichem Entwicklungs- und Virulenzzustand sowie von konstantem Umfang herstellte und diesem Schwammherd getränkte Hölzer von gleicher Art und Größe luftfeucht darbot, konnten mit voller Sicherheit nach Art und Stärke der Zersetzung gleichwertige und daher vergleichbare Resultate gewonnen werden.

Wenn eine führende Firma der Holzimprägnationstechnik, deren Erzeugnisse an Fluorverbindungen heute den Weltmarkt beherrschen, sich die Rohstoffe für diese Fabrikation sichern konnte, so verdankt sie die frühzeitige Erkenntnis der Bedeutung der Fluorsalze für den Holzschutz der beschriebenen Prüfungsmethode, welche die Überlegenheit der Fluoride, besonders des Fluornatriums überzeugend darlegte.

Diese Methode ist von mir in jahrelanger Vorarbeit begründet und in Verbindung mit den Rütgerswerken in den letzten acht Jahren weiter durchgebildet und fixiert worden. (Eine eingehende Veröffentlichung darüber wird demnächst in den in amtlichem Auftrage herausgegebenen „Hausschwammforschungen“, im Verlage von Gust. Fischer, Jena, erfolgen.) Sie besteht in der Hauptsache darin, daß mit den Lösungen der Imprägnationsstoffe in leicht flüchtigen Lösungsmitteln bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Holzwürfel von bestimmter Art, Größe, Stammlage und Gewicht voll getränkt werden und die Aufnahme an Tränkflüssigkeit bestimmt wird. Nach Verdunsten des Lösungsmittels werden die Klötzchen dann in lufttrockenem Zustand dem oben charakterisierten Schwammherd dargeboten. In der feuchtigkeitsgesättigten Luft des Schwammherdes nimmt das Holz den luftfeuchten Zustand an und schon nach kurzer Zeit läßt sich dann auf Grund des äußerlich erfolgenden Angriffs des Pilzes auf das Holz und des später festzustellenden inneren Befalls und Zersetzungszustandes die Wirkung des Imprägnationsmittels bestimmen im Vergleich mit einem unbehandelten Kontrollholz auf dem gleichen Schwammherd.

Auf Grund dieser Prüfungen ergab sich, daß das Sublimat keineswegs als Holzschutzmittel an erster Stelle steht, sondern bei Aufstellung von Wertgruppen ergibt sich etwa folgendes Bild: Den höchsten mycociden Wert haben die verschiedenen Arsenverbindungen, ihnen folgen mit etwa halb so starker Wirkung die Salze der Flußsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure, vor allem vertreten durch das Fluornatrium. Erst an dritter Stelle steht das Sublimat, dessen Wirkungswert hinter dem des Fluornatriums sichtlich zurücksteht. Etwa denselben Wert haben einige Chlorphenole, sowie die Dinitrophenol- und Dinitrokresolsalze. Erheblich geringere Wirkung besitzen die früher viel benutzten Holzschutzmittel Chlorzink und Kupfersulfat. Über den Wirkungswert der Teeröle und ihrer Bestandteile werde ich in einem besonderen Aufsatz berichten.

Bei der Auswertung dieser Ergebnisse ist aber noch zu berücksichtigen, daß aus den bei der Tränkung angewandten Arsenverbindungen unter der Einwirkung des Lebensprozesses von Pilzen dieser Art flüchtige organische Arsenverbindungen von üblem Geruch entstehen, wie dies bei *Penicillium brevicaulis* der Fall ist. Diese flüchtigen Verbindungen werden im Freien sich schnell verflüchtigen, während sie in Versuchen im geschlossenen Gefäß unangenehm hervortreten. Obwohl die Giftigkeit dieser übelriechenden arsenhaltigen Gase noch zweifelhaft ist<sup>1)</sup>, kann die Verwendung des Arsens für das im Hochbau verwendete Holz aus diesem Grunde ebenso wenig wie das Sublimat in Betracht kommen. Hier steht das Fluornatrium an erster Stelle. Für den Holzschutz im Freien werden die Arsenverbindungen, und zwar nicht bloß als kleine Beigaben zu Fluorsalzgemischen, zukünftig größere Bedeutung erlangen müssen schon mit Rücksicht auf ihre auch insecticiden Wirkungen.

Wenn man also bloß die mycocide Wirkung und den Preis betrachtet, würde das Sublimat vor allem auch gegenüber dem Fluornatrium ganz ausscheiden und man würde heute nicht mehr daran denken können, Sublimat für irgendwelche Zwecke des Holzschutzes zu verwenden. Denn das Fluornatrium hat auch, abgesehen vom Preis und Wirkungswert, gegenüber dem Sublimat viele Vorzüge: es ist neutral oder schwach alkalisch und läßt sich

<sup>1)</sup> Joachimoglu u. Spinner, Deutsch. Med. Wochenschrift 1925, 36.

zur Volltränkung in eisernen Kesseln verwenden, es ist also auch neutral gegen Nägel und andere Metallteile sowie Firnisse und Lackanstriche. Ferner ist allgemein seine Zersetzlichkeit und seine Giftigkeit gegen Mensch und Tier eine viel geringere.

Wie kommt es nun, daß trotz dieser Sachlage das Sublimat in der Holzschutztechnik noch immer eine bedeutsame Rolle spielt?

Bei der Beantwortung dieser Frage ist zu bedenken, daß für die Bewertung eines Holzschutzmittels noch andere Faktoren von Bedeutung sind. Es kann hier gleich vorausgeschickt werden, daß dem Sublimat eine Eigenschaft zukommt, in der es allen bisherigen Holzschutzmitteln voransteht, seine Eigenschaft nämlich, von der Holzsubstanz ebenso wie von andern organischen Substanzen adsorbiert zu werden. Dieser Eigenschaft verdankt es unzweifelhaft, daß es sich als Holzschutzmittel in der Praxis für bestimmte Anwendungsgebiete gehalten hat.

Als Holzschutzmittel im Hause wird das Sublimat besonders wegen seiner Giftigkeit kaum noch verwendet. Ebenso kommt es für Schwellen und ähnliche, im Boden lagernde Hölzer nicht in Betracht. Sein Anwendungsgebiet liegt bzw. lag in der Tränkung von Stangen und Masten, wo es sich also um aufrecht in der Luft stehende Hölzer (Telegraphenstangen) handelt, die einerseits den Angriffen der Pilze, andererseits der Auswaschung in geringerem Grade ausgesetzt sind. Die im Boden stehenden Teile können durch die oberflächliche Sublimatbehandlung nicht hinreichend gesichert werden.

## 2. Das chemische Verhalten des Sublimats gegenüber der Faser.

Dieser Fragestellung galten bereits einige im Jahre 1922 mit meinem damaligen Assistenten v. B. v. B. ausgeführte Versuchsreihen gelegentlich einer Arbeit über den Weizenstinkbrand. Hier wurde geprüft, welches verschiedene Aufnahmevermögen für Sublimatlösungen verschiedene in Betracht kommende pflanzliche Objekte besitzen:

Es wurde je 1 g Pulver der Sporen von *Tilletia Tritici* (Weizenbrand), 1 g Sägespäne und 1 g Cellulose (Filterpapier) drei Stunden lang unter häufigem Umschütteln in 50 cm einer 0,2 % igen Sublimatlösung belassen; dann wurde nach der weiter unten beschriebenen Methode in der filtrierten Flüssigkeit der Sublimatgehalt bestimmt.

1. Das Sporenpulver von *Tilletia* nahm auf 44 %
2. Die Sägespäne nahmen auf . . . . . 22 %
3. Die Cellulose nahm auf . . . . . 10 %

des in der Lösung vorhandenen Sublimats.

Es ist hieraus zu ersehen, daß verschiedene pflanzliche Stoffe sehr verschiedene Wirkung haben, was augenscheinlich auf substantielle Verschiedenheiten des angewandten Materials zurückzuführen ist.

Da es sich gezeigt hatte, daß die Brandsporen ein besonders starkes Aufnahmevermögen für Sublimat haben, wurde geprüft, bis zu welchem Maße hierdurch Sublimat den Lösungen entzogen wird.

Es wurden je 1 g Brandsporen 17 Stunden lang in je 50 cm

0,8      0,4      0,2      0,1 % iger Sublimatlösung  
stehen gelassen.

Dabei wurden

55      65      90      100 % Sublimat aus der  
Lösung von den Sporen aufgenommen.

Die Aufnahme von Sublimat durch die Brandsporen ist also derart groß, daß bei Anwendung von Sublimatlösungen der für Desinfektionszwecke üblichen Konzen-

trationen alles Sublimat der Lösung entzogen werden kann.

Die Adsorption des Sublimats ist den Imprägnationstechnikern unter dem Namen der Überaufnahme lange bekannt. Genauere Untersuchungen hierüber hat vor allem Nowotny<sup>2)</sup> veröffentlicht. Bei der technischen Trogränkung geht nämlich neben der „Normalaufnahme“, d. h. der Aufnahme an Sublimat, die der vom Holze eingezogenen Wassermenge entspricht, stets noch eine „Überaufnahme“ nebenher, d. h. eine weitere Aufnahme von Sublimat durch das Holz und dadurch bedingt eine Abnahme der Konzentration der Tränkungslösung.

Am festen Holzstamm fand Nowotny etwa 40 % alles Sublimats als Normalaufnahme, den Rest als Überaufnahme. Dagegen fand Bub<sup>3)</sup> eine Normalaufnahme von 62 % und eine Überaufnahme von nur 38 %. Er erklärte den Unterschied der beiden Resultate damit, daß das Verhältnis der Flüssigkeitsmenge zu dem Holzgewicht verschieden sei und dadurch die Größe der Überaufnahme beeinflusst worden sei. Über das Wesen der Überaufnahme (die eben durch die Adsorption des Sublimats an der Faser hervorgerufen wird) sagen die Autoren nichts Näheres aus.

Ähnliche Verhältnisse bezüglich der Konzentrationsabnahme von Tränkungslösungen quecksilberhaltiger Beizmittel bei der Getreidebeizung hat ganz neuerdings G. G. a. b. n. e. r<sup>4)</sup> beobachtet, und zwar bei dem Verfahren der sogenannten „Kettenbeize“, d. h. der Verwendung einer Tränkungslösung zu mehreren aufeinanderfolgenden Beizungen. Auch hier nimmt die Konzentration der Lösung während der Beizung ab, so daß nach beendeter Beizung mit einer höherprozentigen Lösung aufgefüllt werden muß, wenn die Anfangskonzentration erreicht werden soll.

Für die Untersuchung des Zustandes, in dem sich das Sublimat auf dem Holz befindet, interessiert vor allem die Frage nach dem Wesen und der Größe der „Überaufnahme“, da gerade diese eine der Eigentümlichkeiten des Sublimats ist.

Um bei der Tränkung die Überaufnahme gegenüber der Normalaufnahme möglichst groß zu gestalten, wählten wir als Versuchsmaterial nicht das Holz im festen Stück oder Stamm, sondern in Form von Splintholzsägespänen (der Kiefer), da diese eine ungleich größere Oberfläche der Adsorption darboten als feste Stücke und damit die Überaufnahme als eine Oberflächenerscheinung begünstigen. Denn im unverletzten Holzstück sind die Oberflächen der inneren Holzzellen der Sublimatlösung nicht oder nicht unverändert und gleichzeitig zugänglich, weil die obersten Zelllagen das Sublimat bereits adsorbieren und nur verdünnte oder ganz sublimatfreie Lösungen nach innen hereinlassen.

Über das Wesen dieser Mehraufnahme von Sublimat durch Fasern verschiedener Art liegen verschiedene ältere Arbeiten vor. Am eingehendsten untersucht hat L. Vignou<sup>5)</sup> diese Erscheinung an Cellulose. Nach einigen allgemeinen Versuchen über die Beständigkeit verdünnter Sublimatlösungen untersuchte er die Einwirkung von Baumwolle auf Sublimat.

Er bringt Baumwolle in 0,1 % ige Sublimatlösungen, beläßt darin eine halbe Stunde, zieht dann die Baumwolle heraus und trocknet sie bei gewöhnlicher Tempera-

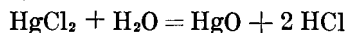
<sup>2)</sup> Z. B. Z. f. Elektrotechnik u. Maschinenbau, Heft 59, S. 461 ff., 1916.

<sup>3)</sup> Bub, Bodmar u. Tilger, Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Berlin 1922, S. 442 ff.

<sup>4)</sup> Z. f. Pflanzentränkungen u. Gallenkunde 35, 1 [1923].

<sup>5)</sup> Journ. de Pharmacie, Serie 5, 128, 13.

tur. Dann untersucht er den Gehalt der Lösung an Sublimat. Er findet, daß im Verhältnis bis dreimal so viel Quecksilber von der Baumwolle der Lösung entzogen wird als Chlor, d. h. als nach der Gleichung



zu erwarten wäre.

Als Grund hierfür nimmt er an, daß Cellulose eine schwache Säure sei und sich mit der Base HgO verbinde, während die Salzsäure höchstens adsorbiert werde. Die Abnahme der Lösung soll also im Verhältnis 3HgO:2HCl geschehen.

Dann untersucht er den Zustand des Sublimats auf der Faser sowie die Veränderungen, welche es auf derselben erleidet.

Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Baumwolle extrahiert er mit Wasser, einer 10 % igen Kochsalzlösung und einer 10 % igen Salzsäure.

Dabei ist ein Teil des Quecksilbers wasserlöslich, ist also als Sublimat auf der Faser adsorbiert. In diesem wässrigen Auszug ist ein Überschuß von Chlorwasserstoff gegenüber Quecksilberoxyd vorhanden.

Ein anderer Teil ist in der 10 % igen Salzsäure löslich, besteht also aus Mercurioxyd. (Dieser Schluß ist nicht absolut einwandfrei, das Quecksilber könnte auch andere unlösliche Verbindungen eingegangen sein.)

Der letzte Teil ist in der 10 % igen Kochsalzlösung beim Kochen löslich, besteht also aus Kalomel. Denn dieses zersetzt sich unter der Einwirkung starker Kochsalzlösung nach der Gleichung:  $2 \text{HgCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$ .

In der Baumwolle befindet sich demnach das Quecksilber als  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}$  und  $\text{HgO}$ . Das Mengenverhältnis dieser drei Stoffe ändert sich mit der Zeit, schneller bei 60°, derart, daß Mercurichlorid und Mercurioxyd abnehmen, Kalomel zunimmt.

Quantitative Angaben über das Verhältnis  $\text{HgCl}_2 : \text{HgCl}$ , sowie über die Menge der Adsorption, des löslichen und unlöslichen Quecksilbers liegen nicht vor.

Vignon kommt also zu dem Resultat, daß Adsorption und chemische Bindung teils nebeneinander auftreten, teils einander folgen.

Die Versuche von Vignon sind insofern unbefriedigend, als sie keine quantitativen Angaben über das Mengenverhältnis der verschiedenen Quecksilberverbindungen enthalten. Es mußten infolgedessen gerade darüber nochmals Versuche angestellt werden.

Bei den nun folgenden, in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn Dr. Michael, im Jahre 1924 wieder aufgenommenen Versuchen wurden, wie früher, Sägespäne als Holzmaterial verwandt. Außerdem wurde die Menge der Lösung gegenüber dem Holz verhältnismäßig sehr groß genommen (bei den technischen Versuchen von Nowotny war das Verhältnis von Lösung zu Holz 4:5, bei unseren etwa 25:1). Nowotny stellte fest, daß bei Erhöhung der Flüssigkeitsmenge unter seinen Versuchsbedingungen eine Erhöhung der Überaufnahme eintritt. Er ist also nicht bis an die Grenze der Adsorptionsfähigkeit des Holzes herangegangen. Wir wählten einen so großen Überschuß an Flüssigkeit, daß offenbar der Grenzwert der Adsorption erreicht war. Dadurch erreichten wir, daß, wie folgende Versuche zeigen, die Konzentrationsabnahme der Lösung proportional der Holzmenge wurde, das Holz also stets die äußerste ihm mögliche Sublimatmenge aufnahm.

Zu unseren Versuchen behielten wir nach verschiedenen Vorversuchen und Änderungen die folgende Methode als die zweckmäßigste bei.

Möglichst gleichmäßige, trockene Kiefernspänsäge-späne wurden mit den betreffenden Sublimatlösungen

(im Überschuß) bestimmte Zeiten in Glasflaschen mit Glasstöpseln auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann die Lösung abfiltriert, die ersten Kubikzentimeter des Filtrats verworfen und von dem Filtrat aliquote Mengen zur Quecksilberbestimmung genommen. Diese geschah nach der Methode von Rupp<sup>6)</sup> durch Fällung von metallischem Quecksilber mit Formaldehyd und Natronlauge, lösen in  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung nach Ansäuern mit Essigsäure und Rücktitration des überschüssigen Jods mit  $\frac{1}{10}$  n-Thio-sulfat. Von einer großen Anzahl von Versuchen geben wir hier nur einige Resultate als Beispiele größerer Reihen. In einigen Versuchen wurde zum Vergleich Cellulose in Form von reinster Watte herangezogen.

#### a) Die Wirkung von Holz auf die Sublimatlösung.

Der erste Teil unserer Versuche galt dem Vergleich der Eigenschaften der Tränkungslösungen vor und nach der Tränkung. Aus den Ergebnissen mußten sich schon auf die Art des Zustandes des Sublimats auf der Faser Schlüsse ziehen lassen. Im zweiten Teil kam das Verhalten des Sublimats auf der Faser zur Untersuchung.

Es sollte im ersten Teil festgestellt werden, ob die Überaufnahme an Sublimat und damit die Konzentrationsabnahme der Lösung proportional der Holzmenge erfolgte, ferner welchen Einfluß die Konzentration der Lösung habe und endlich, in welchem Verhältnis Quecksilber und Chlor von der Faser aufgenommen würden.

1. Das Verhältnis der Konzentrationsabnahme wurde als proportional der Holzmenge gefunden, wie folgender Versuch ergibt:

Es wurden verschiedene Mengen Sägespäne mit je 200 ccm einer 0,1 %igen Sublimatlösung eine Stunde geschüttelt, dann wie oben beschrieben im Filtrat der Quecksilbergehalt bestimmt. Die Konzentrationsabnahme der Sublimatlösung betrug bei

1	2	4	8 g Sägespänen
2	4	8	15 %.

Es ist also zu sehen, daß die Konzentrationsabnahme proportional der Menge des Holzes ist, das auf die Sublimatlösung einwirkt.

2. Das Verhältnis der Konzentration zu der vom Holz aufgenommenen Sublimatmenge:

Je 4 g mit 200 ccm Lösung von  
 0,125 0,25 0,5 1,0 % Sublimat geschüttelt,  
 dabei wurden 8 8 7 8 % Sublimat vom Holz aufgenommen.

Es ist also die Aufnahme von Sublimat durch das Holz proportional der Konzentration der Lösung, das heißt, es steigt die adsorbierte Menge von Sublimat proportional mit der Konzentration (für eine bestimmte Menge Späne muß dabei die Prozentzahl gleich bleiben).

3. Das Verhältnis der Aufnahme von Quecksilber zu Chlor durch das Holz: Die Entscheidung hierüber mußte einen wichtigen Anhalt geben für die Beantwortung der Frage, in welcher Form das Sublimat sich im Holze befindet, ob nur adsorbiert oder chemisch gebunden. Vignon hatte, wie erwähnt, ein Verhältnis der Aufnahme von 3 Hg:2 Cl, also verhältnismäßig dreimal so viel Quecksilber als Chlor gefunden.

Versuch: 4 g Späne wurden eine Stunde mit 200 ccm 0,5 % iger Sublimatlösung geschüttelt und die Lösung abfiltriert. Dann wurde in 100 ccm der Quecksilbergehalt bestimmt und in weiteren 50 ccm der Chlorgehalt. (In verschiedenen Versuchen geschah die Chlorbestimmung nach verschiedenen Methoden, sowohl der üblichen gravimetrischen als auch der maßanalytischen nach Mohr.) Die Abnahme an Sublimat betrug nach der Tränkung:

<sup>6)</sup> Archiv der Pharmacie 244, 540.

Ber. aus dem Hg-Gehalt,	aus dem Cl-Gehalt
Im Versuch a) 10	9,5 %
b) 9	9,5 %
c) 4	5,0 %

In den Versuchen a und b kamen, wie beschrieben, je 4 g Späne zur Einwirkung. Es ergibt sich das Resultat, daß die Abnahme an Quecksilber und Chlor genau in dem Verhältnis stattfindet, in welchem die beiden Stoffe im Sublimat vorhanden sind, d. h. im Verhältnis Hg : 2 Cl.

Im Versuch c wurde die Sublimatlösung statt mit Holz mit 10 g reiner Watte behandelt, die eine Stunde in der Lösung gelassen wurde. Auch hier war die Abnahme von Quecksilber und Chlor entsprechend dem Verhältnis Hg : 2 Cl. Es konnte also der Befund von Vignon in keinem Fall bestätigt werden. Der genannte Autor schließt aus seinen Resultaten, daß das Sublimat durch Cellulose zersetzt werde unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, Kalomel oder sonstigen unlöslichen Stoffen. Eine sehr starke Zersetzung schien gerade infolge des neutralen Charakters der Cellulose unwahrscheinlich. Es ist nicht unmöglich, daß V. zu seinen Versuchen eine chemisch veränderte Cellulose, die nicht mehr neutral war, verwendet hat und so zu diesem Resultat gekommen ist.

Aus der jetzt gemachten Feststellung, daß das Sublimat offenbar als ganzes, als  $\text{HgCl}_2$ , zunächst von der Faser aufgenommen wird, war schon zu schließen, daß der Hauptvorgang bei der Bindung von Sublimat an die genannten Stoffe eine reine Adsorption ist.

Diese Annahme bestätigte sich bei der Untersuchung über den Zustand des Sublimats auf der Faser.

#### b) Der Zustand des Sublimats auf der Faser.

Die Versuchsanstellung war derart, daß das betreffende Material (je 8 g Kiefernägespäne oder 4 g Watte) wie bei den anderen Versuchen mit 200 ccm 0,5 %iger Sublimatlösung getränkt wurde. Dann wurde die Watte durch Auspressen, die Späne durch starkes Absaugen unter Pressen an der Wasserstrahlpumpe von der Flüssigkeit getrennt und die Späne bzw. die Watte getrocknet. Dabei wurde die Zeit und Temperatur der Trocknungen variiert.

Zur Kontrolle, daß die Tränkung normal verlaufen war, wurde in mehreren Fällen die Konzentrationsabnahme der Sublimatlösung nach dem Schütteln bestimmt. Sie stimmte stets mit den übrigen Versuchen überein.

Auf Grund folgender Überlegung wurde dann weiter gearbeitet:

Wenn das Sublimat noch als solches ( $\text{HgCl}_2$ ) auf der Faser vorhanden war, mußte es durch Wasser, besser noch durch eine verdünnte Kochsalzlösung auswaschbar sein. Bei Adsorption ist eine derartige Auswaschbarkeit anzunehmen. Durch das Kochsalz speziell entsteht die Komplexverbindung  $(\text{HgCl}_4)\text{Na}_2$ , die einmal leichter löslich ist als reines Sublimat, zweitens das Quecksilber in komplexer Bindung im Anion der Verbindung enthält, daher die Adsorptionsmöglichkeiten für das Quecksilber nimmt.

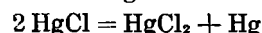
Bei Verwendung einer 0,5 %igen Kochsalzlösung wird ferner nach Utz<sup>7)</sup> bis zu Temperaturen von 70—80° nur Sublimat gelöst, Kalomel nicht verändert.

Demgemäß wurden also die Späne mit 40° warmer 0,5 %iger Kochsalzlösung extrahiert und in der Lösung der Quecksilbergehalt bestimmt.

Zur Feststellung, ob sich Quecksilber in einer unlöslichen Form auf der Faser niederschlägt, wurden zwei Methoden der Extraktion angewendet.

Die durch Auswaschen mit der 0,5 %igen Kochsalzlösung von löslichem Quecksilber befreiten Späne (bzw.

Watte) wurden mit einer 10 %igen heißen Kochsalzlösung extrahiert. Durch eine derartige Lösung wird Kalomel nach der Gleichung



zersetzt<sup>8)</sup>. Es geht dann also die Hälfte des als Kalomel vorhandenen Quecksilbers als Sublimat in Lösung und ist als solches bestimmbar.

Die quantitative Bestimmung des so entstandenen Sublimats glückte nur in einem Versuch bei Watte (s. unten). Es wurden 0,01 g  $\text{HgCl}_2$  bestimmt; das entspricht einem Gehalt von 0,017 g Kalomel.

In den Versuchen mit Holz war eine quantitative Bestimmung nicht möglich, da durch das Kochen des Holzes mit der starken Kochsalzlösung offenbar reduzierende Substanzen herausgelöst wurden, die die Titrationswerte gänzlich verfälschten. Für gravimetrische Bestimmung waren die Mengen an Sublimat zu klein.

Immerhin konnte schätzungsweise festgestellt werden mit Hilfe der bekannten Reaktion mit Zinnchlorür, bei der metallisches Quecksilber ausgeschieden wird, ob überhaupt Quecksilber in den Lösungen vorhanden war und welches die Größenordnung an Kalomel war. Da bei der Watte ein genauer Wert erhalten und die Stärke der Zinnchlorreaktion beobachtet war, waren damit die Reaktionen der anderen Versuche zu vergleichen.

Zwecks Feststellung, ob sich das Quecksilber in salzsäurelöslicher Form auf der Faser findet, wurde das Material während mehrerer Stunden unter 200 ccm 10 % iger Salzsäure stehen gelassen.

Tabelle 1.

Der Gehalt von je 8 g Spänen betrug:				
Nr. 1	Nach Trockn. v. 8 Tag.	bei 15° 0,15 g $\text{HgCl}_2$ , kein $\text{HgCl}$ , $\text{HgO}$ i. Spur.		
" 2	" " " 24 " "	15° 0,16 g " " " " " "	kein " "	kein $\text{HgO}$
" 3	" " " 24 Std.	40° 0,15 g " " " " " "	s. wenig " "	$\text{HgO}$ i. Spur.
" 4	" " " 48 " "	40° 0,15 g " " " " " "	s. " "	kein $\text{HgO}$
" 5	" " " 10 Tag.	40° 0,15 g " " " " " "	wenig " "	$\text{HgO}$
" 6	" " " 24 " "	40° 0,13 g " " " " " "	" " "	$\text{HgO}$
" 7	" " " 24 Std.	60° 0,10 g " " " " " "	" " "	$\text{HgO}$ i. Spur.

Der Gehalt von 4 g Watte betrug:  
Nr. 8 Nach Trockn. v. 24 Std. bei 60° 0,11 g  $\text{HgCl}_2$ , 0,01 g  $\text{HgCl}$ , kein  $\text{HgO}$

In den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur war, wie die Tabelle zeigt, sowohl nach acht Tagen als auch nach der verhältnismäßig langen Zeit von 24 Tagen die Menge an löslichem Sublimat etwa konstant. Kalomel wurde nicht gebildet, salzsäurelösliches Quecksilber war nur in Spuren nachzuweisen. In den Versuchen Nr. 3—6 nahm die Menge des löslichen Quecksilbers nur sehr langsam ab, erst nach 24 Tagen war ein analytisch nachweisbarer Unterschied vorhanden, während dieser Zeit nahm die Menge an Kalomel nur sehr langsam zu. Es war zum Schluß, nach der Stärke der Zinnchlorreaktion noch nicht 0,01 g  $\text{HgCl}$  gebildet. Salzsäurelösliches Quecksilber war nur in einzelnen Fällen höchstens spurenweise vorhanden. Im Versuch 7 wurde die Temperatur bei der Trocknung auf 60° erhöht, und bei dieser Temperatur trat eine entschiedene Veränderung des Zustandes des Quecksilbers ein. Die Menge des löslichen Quecksilbers fiel auf 0,1 g, und gleichzeitig wurde die Reaktion auf Kalomel stärker, erreichte etwa den Wert von 0,01 g Kalomel. Zum Vergleich diente endlich der Versuch Nr. 8 mit Cellulose. Hierbei wurde die Watte ebenfalls bei 60° getrocknet. Dadurch wurde eine meßbare Menge Kalomel gebildet. Da hier die oben erwähnten Hinderungsgründe für die quantitative Bestimmung nicht vorhanden waren, ließ sich der Wert quantitativ bestimmen. Es wurden in der Kochsalzlösung 0,01 g Sub-

<sup>8)</sup> E. Schmidt, Lehrb. für pharmazeutische Chemie, S. 1040.

<sup>7)</sup> Z. analyt. Ch. 45, 539.

limat bestimmt, das entspricht 0,017 g Kalomel auf der Faser.

Es wurde also in diesen Versuchen gefunden, daß weitaus der größte Teil des Sublimats sich auf der Faser unverändert erhält, daß nur ein kleiner Teil nach erheblicher Zeit und erst bei erhöhter Temperatur (die für diese Versuche ebenso wirkt als längere Zeit) zu Kalomel reduziert wird.

Es ergibt sich daraus klar, daß wir es bei der Aufnahme von Sublimat durch die Faser in der Hauptsache mit einer Adsorption zu tun haben, der dann unter gewissen Bedingungen erst die „chemische Einwirkung“ folgt, d. h. die teilweise Reduktion zu Kalomel. Die Angaben früherer Autoren über die überaus starke Zersetzung des Sublimats durch Cellulose und Holz konnten nicht bestätigt werden.

#### c) Über die Auswaschbarkeit des Sublimats aus der Faser.

Es ergaben sich nun aus diesen Ergebnissen noch eine Anzahl von Folgerungen: Andere Forscher sprachen von der „Fixierung“ des Sublimats auf der Faser und erklärten, infolge der besonderen Art dieser Bindung sei eine Auswaschbarkeit des einmal aufgenommenen Sublimats unmöglich, eine Eigenschaft, durch die sich dieser Stoff gerade vor allen anderen Imprägnationsmitteln auszeichnen sollte. Daß diese Behauptung zum mindesten keine volle Gültigkeit besitzt, ließ sich sehr einfach durch folgenden Versuch zeigen: Man brauchte nur, wie gewöhnlich, getränkte und getrocknete Sägespäne (oder Watte), statt wie bei den vorigen Versuchen mit einer 0,5%igen Kochsalzlösung, unter denselben Bedingungen mit derselben Menge Wasser zu extrahieren. Die Gegenüberstellung der durch Wasser extrahierten Sublimatmengen und der in den oben genannten Versuchen (unter sonst gleichen Bedingungen) durch Kochsalz extrahierten Sublimatmengen ergibt folgendes Bild:

Tabelle 2.

In Nr. 4	(der Tab. 1)	wurd. durch NaCl 0,15 g Subl. extrahiert
4a	(„ 1)	Wass. 0,09 g
5	(„ 1)	NaCl 0,15 g
5a	(„ 1)	Wass. 0,10 g
8	(„ 1)	NaCl 0,11 g
8a	(„ 1)	Wass. 0,085 g

Es ist aus dieser Zusammenstellung zu sehen, daß unter den Bedingungen und in der Zeit, in der Kochsalz alles Sublimat extrahiert, reines Wasser etwa zwei Drittel dieser Menge herausholt. Dabei ist zu beachten, daß die beiden ersten Gruppen von Versuchen mit Holz, die letzte mit Cellulose (Watte) angestellt sind. Es ergibt sich hieraus, daß die von vielen neueren Autoren gänzlich geleugnete Auswaschbarkeit dennoch besteht. Es ist natürlich dabei zu berücksichtigen, daß am festen Stamm diese Erscheinung nicht in demselben Maße möglich und auch nachweisbar ist, wie bei Verwendung von Sägespänen in unserem Versuche; aber die Tatsache einer erheblichen Auswaschbarkeit des Sublimats muß danach als bestehend angenommen werden. Mit dieser Feststellung fällt aber eines der Hauptargumente, das stets für die Sublimattränkung angeführt wurde, daß nämlich Sublimat sich ganz anders als andere Mittel im Holze „fixiere“ und damit eine größere Beständigkeit der Imprägnationswirkung garantiere.

#### d) Die Wirkung von Zusätzen auf die Adsorption und die Auswaschbarkeit.

Weiter war es von Interesse festzustellen, welche Wirkung ein Zusatz von Fluornatrium auf die Aus-

waschbarkeit ausübe. Diese Frage ist deshalb von Bedeutung, weil in dem von B u b eingeführten und bei der Post zur Anwendung gebrachten Verfahren (D. R. P. 290 186 [1914]) Mischungen von Fluornatrium mit Sublimat zur Verwendung kommen und B u b eine besondere (patentbegründende) Wirkung durch die angebliche Bildung eines Komplexsalzes zwischen den beiden Komponenten behauptet<sup>9)</sup>. Wenn, wie B u b angibt, Komplexbildung wirklich erfolgt, so müßte eine 0,5%ige Fluornatriumlösung auf die Extraktion von Sublimat aus Holz dieselbe Wirkung haben wie eine 0,5%ige Kochsalzlösung, also eine gegen Wasser erhöhte Auswaschwirkung besitzen. Diese Erscheinung tritt jedoch nicht zutage, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

In drei Proben erfolgte nach Behandlung von Spänen wie in den früheren Versuchen die Extraktion mit je 200 ccm Wasser, Fluornatrium und Kochsalz. Die Mengen des aus 8 g Spänen herausgelösten Sublimats waren folgende:

Durch Wasser wurden	0,085 g Sublimat extrahiert
„ 0,5%ige Fluornatrium-Lösg.	0,09 g
„ „ Kochsalz-Lösung	0,14 g

Durch Fluornatrium wird also etwa dieselbe Menge Sublimat herausgelöst wie durch reines Wasser, während durch Kochsalz, wie in den früheren Versuchen, etwa ein Drittel mehr extrahiert wird. Daraus geht klar hervor, daß das Fluornatrium kein oder höchstens ein sehr instabiles Komplexsalz mit Sublimat bildet. Denn sonst müßte die Extraktion annähernd so stark sein wie bei Kochsalz, bei welchem das bekannte Komplexsalz  $[\text{HgCl}_4]\text{Na}_2$  gebildet wird.

Dieser Unterschied tritt ferner sehr scharf hervor in dem verschiedenen Verhalten von Kochsalz und Fluornatrium, wenn man diese beiden Stoffe zu Sublimatlösungen, mit welchen Holz getränkt wird, von vornherein zusetzt. Folgender Versuch wurde angestellt:

Je 8 g Kiefernägespäne wurden mit den verschiedenen Lösungen eine Stunde lang geschüttelt, dann die Lösung abfiltriert und im Filtrat, wie üblich der Hg-Gehalt bestimmt.

Die Zusätze von Natriumfluorid und Natriumchlorid geschahen derart, daß z. B. eine Lösung von 1% Sublimat und 3% Natriumfluorid bedeutet, daß in 100 ccm Lösung 1 g Sublimat und 3 g Natriumfluorid enthalten sind.

Die Späne wurden mit je 200 ccm der Lösungen geschüttelt.

Tabelle 3.

Konzentration Sublimat ‰	Zusatz Art	‰	Konzentrationsabnahme der Lösung ‰
1	—	—	15
1	NaF	3	13,5
1	NaCl	3	3
0,5	—	—	15
0,5	NaF	1,5	13
0,5	NaCl	1,5	2
0,1	—	—	10
0,1	NaF	0,3	11
0,1	NaCl	0,3	3

Es ist klar zu sehen, daß bei allen drei Konzentrationen von 1%, 0,5% und 0,1% Sublimat ein Zusatz von Kochsalz die Adsorption und damit die Konzentrationsabnahme der Lösung fast völlig verhindert, während ein Zusatz von Fluornatrium fast keinen Einfluß hat; die Konzentrationsabnahmen sind dabei fast ebenso hoch als bei den Versuchen mit Sublimat ohne Zusatz.

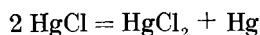
<sup>9)</sup> Der Patentschutz könnte sich hiernach nur auf solche Fluornatriumsublimatgemische erstrecken, bei deren Anwendung eine Komplexsalzbildung wirklich eintreten würde.



Die Adsorption von Sublimat durch die Faser kann also durch Zugabe von Kochsalz verhindert werden, nicht aber durch Zugabe von Natriumfluorid.

Daß Kochsalz adsorptionshindernd wirkt, ist schon von andern Autoren festgestellt worden. So haben z. B. H. Salzmänn und E. Wernicke<sup>10)</sup> gefunden, daß bei der Tränkung verschiedener Verbandstoffe mit Sublimat ein Zusatz von Natriumchlorid oder Calciumchlorid in Konzentration über 1 % eine Konzentrationsverminderung der Tränklösungen, d. h. eine Adsorption von Sublimat durch die Faser verhinderte. Ähnliches stellte W. van Rijn<sup>11)</sup> fest.

Die Vorteile, die Bub von seiner Mischung infolge Komplexbildung erwartet, können also nicht zutreffen. Vor allem ist nicht anzunehmen, daß durch einen Zusatz von Fluornatrium eine größere Beständigkeit des Sublimats auf der Faser erreicht wird, wohingegen die oben genannten Autoren festgestellt haben, daß durch Zusatz von Kochsalz die Zersetzung auf der Faser so gut wie völlig hintangehalten wird. Dagegen besteht auch bei Zusatz von Natriumfluorid ebenso wie bei Kochsalzzusatz eine Gefahr, auf welche in den „Veröffentlichungen des Militär-Sanitätswesens, Heft 54 (1913)“, aufmerksam gemacht worden ist, daß nämlich durch die beim Verdunsten der Lösung auf der Faser entstehende hohe Konzentration an Kochsalz eine Zersetzung von dem allmählich gebildeten Kalomel nach der Gleichung



erfolge. Dadurch wird also metallisches Quecksilber frei, welches bekanntlich ein größeres Maß von Flüchtigkeit besitzt als Sublimat. Dieselbe schlechte Wirkung kann auch das Fluornatrium ausüben.

Störend wirkt auch bei dem Verfahren von Bub der Umstand, daß man die Lösung nicht bis zum Kochen erhitzen darf, da sonst infolge der alkalischen Reaktion des Fluornatriums graue bis schwarze Oxychloride des Quecksilbers ausfallen.

Eine Einwirkung, wie sie starke Kochsalzlösungen, wie beschrieben, auf Kalomel ausüben, kommt sicherlich auch anderen im Holz vorhandenen Stoffen zu. Es muß also stets mit dem Auftreten metallischen Quecksilbers und damit einer in hygienischer Beziehung schädlichen Wirkung gerechnet werden, wenn so behandeltes Holz etwa bei Hausbau Verwendung finden sollte. Endlich ist zu berücksichtigen, daß jeder Eisennagel im verbauten Holz die Reduktion von Sublimat in einigem Umkreise um seinen Platz zu metallischem Quecksilber zur Folge hat.

### 3. Diskussion.

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, daß bei der hier in Betracht kommenden Anwendung des Sublimats, sei es für die Zwecke der Sterilisation (Händewaschung) oder der Beizung (von Saatgut) oder für die prophylaktische Schutztränkung des Holzes eine physikalische Bindung des Sublimats an die organischen Gewebe statthat, in der Art, daß das so gebundene Sublimat chemisch unverändert bleibt, auch keine chemische Bindung mit dem Gewebe bzw. der Faser eingeht und sich infolgedessen durch hinreichende Auswaschung größtenteils oder vollständig (soweit es unzersetzt bleibt) von der Substanz wieder abtrennen läßt. Diese Art der physikalischen Bindung wird als *Adsorption* bezeichnet und damit in Gegensatz gebracht zu denjenigen Vorgängen, bei denen die anzuwendende Substanz sich mit der Faser *chemisch* bindet, wodurch Zustände entstehen, die

man in der Technik auf anderem Gebiete als echte Färbung bezeichnet. Das Streben nach solchen Imprägnationsmitteln, die sich zunächst leicht in das Holz einführen, dann aber nach der Einführung an die Holzfaser in der Art *chemisch* binden lassen, daß sie durch Wasser nicht mehr auswaschbar sind, beim Angriff eines Holzzerstörers ihre mycociden und womöglich auch insecticiden Eigenschaften gleichwohl noch entfalten, muß als Ideal für die künftigen Bestrebungen zur Herstellung von Holzschutzmitteln bestehen bleiben. Ermutigend sind in dieser Hinsicht die Erfolge, welche die Farbfabriken vorm. F. Bayer & Co. bei der Herstellung mottensicherer Gewebe mit Hilfe des „Eulan“ bereits erreicht haben.

Das Sublimat wird nicht chemisch gebunden und erfüllt demgemäß diese Bedingungen nicht, nimmt aber gleichwohl eine Mittelstellung zwischen denjenigen Stoffen, die vom Holz gar nicht gebunden werden und den echten Farbstoffen ein. Die Salze, welche keinerlei Bindung an die Holzfaser zeigen, sind aber dem Sublimat gegenüber dadurch ausgezeichnet, daß sie sich leicht und in gleichmäßiger Verteilung in die Tiefe des Holzes einführen lassen.

Dieses Eindringungsvermögen ist aber bei den in Betracht kommenden Stoffen ein verschiedenes großes. Es ist abhängig von der Adsorptionsgröße und der Filtrationsgeschwindigkeit durch die Membran der betreffenden Holzzellen, die in ihrem Zusammenschluß als ein aus vielen Zellschichten zusammengesetztes Filter anzusehen sind. Von allen in Betracht kommenden Verbindungen dringt das Natriumfluorid am schnellsten und mit geringster Konzentrationsabnahme in die Tiefe des Holzes ein. Die Dinitrophenol- oder Kresolverbindungen (und andere organische Substanzen mit verhältnismäßig großem Molekül) bleiben dagegen schon erheblich zurück.

Wir können in dieser Hinsicht die Holzschutzmittel in eine Reihe einordnen, an deren Anfang das Natriumfluorid steht, welches sich mit Hilfe der dafür anwendbaren Methoden am schnellsten und vollständigsten in das Holz einführen und demzufolge am gleichmäßigsten in der Holzmasse verteilen läßt. Am Ende der Reihe steht an entgegengesetzter Stelle das Sublimat, welches in den äußeren Zellschichten der kompakten Holzsubstanz so stark adsorbiert wird, daß die Konzentration der Lösung beim Vordringen schnell abnimmt und in etwas tieferen Schichten nur noch reines Wasser eindringt. Die Substanz wird dementsprechend von der äußersten Holzschale ausfiltriert und in relativ größerer Menge gespeichert, die ganze innere Holzmasse ist dagegen frei davon.

Der Vorzug, den eine Mischung von Natriumfluorid und Sublimat für die Holztränkung hiernach haben könnte, bestände also darin, daß das Sublimat den Oberflächen- oder Schalenschutz des Holzes verstärkt, während das Natriumfluorid in seiner Tiefenwirkung anscheinend nicht behindert wird. Ob hierdurch aber gegenüber der reinen Natriumfluoridtränkung eine wesentliche Verstärkung der Schutzwirkung erreicht wird, läßt sich im kleinen Laboratoriumsversuch kaum experimentell entscheiden. Das Auswaschungsproblem liegt bei großen kompakten Holzmassen und in den verschiedenen Lagen desselben im Freien, — ob aufrechte Telegraphenstange oder wagerecht gelegener Brückenbalken oder erdlagernde Holzschwelle —, jedesmal anders. Hier bleibt nichts anderes übrig, als Versuche im großen vorzunehmen oder die statistischen Ergebnisse abzuwarten. Theoretisch läßt sich freilich erwarten, daß ein Oberflächenschutz des mit Natriumfluorid durchtränkten Holzes — insbesondere ein Schutz der Auswaschung des

<sup>10)</sup> Deutsche Militärärztl. Zeitschr. 18, 497 [1889].

<sup>11)</sup> Pharm. Weekblad 45, 636.

Natriumfluorids — sich durch andere Kombinationen sicherer, vollständiger und billiger als durch das Sublimat erreichen lassen müßte, vorausgesetzt, daß ein solcher verstärkter Oberflächenschutz bei voller Durchtränkung überhaupt wesentlich ist, worüber noch keine Versuchsergebnisse vorliegen. Denn es ist zu berücksichtigen, daß nach den vorliegenden Ergebnissen die Auswaschbarkeit des unzersetzten Sublimats aus den adsorbierenden Schichten besteht. Ist aber eine Zersetzung des Sublimats eingetreten, die seiner Auswaschbarkeit Grenzen setzt, dann handelt es sich im wesentlichen um die Bildung von Kalomel; es könnte auch metallisches Quecksilber gebildet werden und in feiner Verteilung in der Faser wirksam sein. Das letztere würde dann aber bald verdunsten, während das Kalomel eine Desinfektionswirkung nicht ausübt. Die Wirkung des Sublimats besteht also nur insoweit, als es als auswaschbares Sublimat noch vorhanden ist.

Daher muß eine Tränkung oder Oberflächenbehandlung mit chemisch gebundenen Schutzstoffen, die der Auslaugung nicht oder nur in geringem Grade unterliegen, auf die Dauer wirksamer sein.

Es kommt auch in Betracht, die Natriumfluoridtränkung durch gleichzeitige Behandlung mit wasserabweisenden oder die Oberflächen abschließenden Stoffen vor Auslaugungen dauerhafter zu schützen, als es der Sublimatzusatz vermag, der sich im Kesselverfahren zudem gar nicht anwenden läßt. Hierüber soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Immerhin darf nicht verkannt werden, daß die physikalische Adsorption des Sublimats an den Oberflächen organischer Gewebe eine längere Dauer der beabsichtigten Sterilisation (Hautbehandlung) oder Schutzwirkung (Holztränkung) dadurch gewährleistet, daß die zeitliche und quantitative Auswaschbarkeit nicht unerheblich herabgesetzt ist, was z. B. für die Händedesinfektion zu reicht, da bei zeitlich begrenzter Anwässerung immer noch eine Sublimatlösung von hinreichender Konzentration frei wird, die das Gewebe eine Zeitlang keimfrei hält.

Die organischen Quecksilberverbindungen, wie sie im Chlor- und Nitrophenolquecksilber jetzt vorliegen und im Pflanzenschutz Verwendung finden, werden vom Holz ebenfalls adsorbiert. Doch ist die titrimetrische Ermittlung mangels freier Quecksilberionen hier nicht möglich. Wegen dieser größeren chemischen Stabilität auf der Faser und in eisernen Apparaturen würden sie dem Sublimat vorzuziehen sein, insoweit zu ihrer Lösung nicht so erhebliche Mengen freien Alkalis oder Alkalicarbonates erforderlich sind, daß sie der Forderung hinreichender Neutralität gegen die Faser genügen.

Die insecticide Wirkung des Sublimates scheint nach den neueren Erfahrungen bei den Bockkäferschäden in Sublimatmaßen nicht hinzureichen. [A. 145.]

## Nachkriegsgerätegläser.

Von Dr. H. THIENE, Jena.

(Eingeg. 14. Okt. 1925.)

Während bis zum Ausbruch des Weltkrieges das Jenaer Geräteglas das einzige, auch im Ausland bevorzugte, Qualitätsgeräteglas war, tauchte nach dem Kriege eine ganze Reihe von Gerätegläsern auf dem Weltmarkt auf, die nach Angabe ihrer Verfertiger und mehr oder minder glaubwürdiger Gutachter dem Jenaer Glas mindestens gleichwertig oder sogar überlegen sein sollten. Obgleich das Jenaer Geräteglas im Jahre 1916 und 1920 geändert und dabei wesentlich verbessert worden ist, beziehen sich alle mir bekannt gewordenen Vergleiche

immer noch auf das Vorkriegsglas. Es sei ausdrücklich festgestellt, daß weder das Glas „16“ noch das jetzt hergestellte Glas „20“ noch Zink enthält, wie das Vorkriegsglas. Die auswärts hergestellten und als Qualitätsgläser bezeichneten Gerätegläser lassen sich in zwei Gruppen einteilen; die eine umfaßt alle die Gläser, die mehr oder minder gute Nachahmungen des Jenaer Vorkriegsglases sind, die andere solche, deren Zusammensetzung nicht als direkte Nachahmungen des Jenaer Geräteglases anzusprechen sind, die aber eine gewisse Ähnlichkeit mit für andere Zwecke schon länger hergestellten Jenaer Gläsern haben. Von einer Besprechung der ersteren soll hier abgesehen werden, da sie durch das Jenaer Geräteglas „20“ überholt sind. Für die zweite Gruppe ist typisch, daß diese Gläser eine Eigenschaft besonders gesteigert enthalten auf Kosten einer oder mehrerer anderer nicht minder wichtiger Eigenschaften. Das erste dieser Gläser, an das sich die späteren mehr oder weniger anlehnen, ist das Pyrex-Glas der Corning-Glass-Works (U. S. A.). Ganz ähnlich zusammengesetzt sind die in Böhmen hergestellten und unter den Bezeichnungen Silex und Vulkanit in den Handel gebrachten Gläser (siehe Tabelle). Mit „Resista“ wurde vor einigen Jahren ein ähnlich zusammengesetztes Glas für Haushaltsgegenstände bezeichnet, und neuerdings werden ebenfalls als „Resistaglas“ Geräte für chemische Laboratorien angeboten, die aber eine von dem ersten Resistaglas etwas abweichende Zusammensetzung haben (siehe Tabelle). Auch das Resistaglas ist tschechischen Ursprungs.

	Pyrex	Sylex	Vulkanit	Resista 1923	Resista 1925
	%	%	%	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2,0	0,8	2,8	2,0	2,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	11,8	14,1	11,0	10,6	15,8
SiO <sub>2</sub> . . . .	80,5	77,9	81,5	81,4	75,3
Na <sub>2</sub> O . . . .	4,4	4,1	3,7	4,4	3,4
K <sub>2</sub> O . . . .	0,2	2,3	0,9	1,1	1,0
MgO . . . .	0,1	—	—	—	—
CaO . . . .	0,3	0,8	0,3	0,7	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	—	—	—	1,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,3	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,7	—	—	—	—

Bei allen diesen Gläsern ist die Ausdehnung auf Kosten der Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien herabgesetzt.

	$3 \alpha \cdot 10^7$ (Kubischer Ausdehnungskoeffizient)
Pyrex . . . . .	105—111
Resista (1925). . . . .	109
Jenaer Geräteglas „20“ . . . . .	146

Der durch die geringe Ausdehnung erreichte thermische Vorteil wird aber z. T. durch die viel größere und ungleichmäßige Wandstärke dieser Gläser, die eine Folge der großen Schwerschmelzbarkeit ist, wieder aufgewogen. Rundkolben (300 ccm) von Resistaglas hatten eine Wandstärke von 0,9—1,9 mm, solche aus Jenaer Geräteglas „20“ von 0,7—1,2 mm; bei Stehkolben (300 ccm) waren die entsprechenden Zahlen 0,6—1,2 mm für Resista und 0,6—1,1 für Jena „20“. Beim Erhitzen dieser Kolben mit Quecksilber und Eintauchen in Wasser von 20° ergaben sich folgende Temperaturdifferenzen, bei denen gerade ein Springen eintrat:

Rundkolben	Resista . .	225°
„	Jena . . .	228°
Stehkolben	Resista . .	254°
„	Jena . . .	232°