

# Zeitschrift für angewandte Chemie

39. Jahrgang S. 105—132

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 9.

27. Januar 1926, Nr. 4

## Studien zur Holzkonservierung I

von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

(Eingeg. 18. Aug. 1926.)

Die Holzkonservierung ist eine für alle Kulturvölker außerordentlich wichtige Angelegenheit, denn das als Baustoff so vielfältig verwendbare Holz unterliegt in allen Zonen baldiger Zerstörung, wenn es nicht durch eine Konservierung geschützt wird. Entsprechend diesem wirtschaftlichen Gesichtspunkt ist außerordentlich viel Arbeit darauf verwendet worden, konservierende Stoffe und Arbeitsverfahren für deren Anwendung auf Holz zu finden. Insbesondere ist die Patentliteratur sehr reich an Vorschlägen zur Konservierung. Aber auch die wissenschaftliche Literatur hat einen bedeutenden Umfang angenommen. Das Problem wird in dieser Literatur hauptsächlich vom Standpunkt des Mikroskopikers bzw. Botanikers betrachtet. Kleine Holzwürfel werden mit den zu studierenden Chemikalien imprägniert und wieder ausgelaugt und mit Pilzkulturen behandelt, um die Wirkung des konservierenden Stoffes festzustellen. Anderseits arbeiteten die Industrie und die an der Holzkonservierung interessierten Behörden in großzügiger Weise an dem Problem der Holzkonservierung durch umfangreiche Versuchsreihen, die sich über viele Jahrzehnte erstrecken. Gegen die Versuchsanordnung der Botaniker bzw. Pilzforscher muß eingewendet werden, daß sie sich zu weit von den Verhältnissen der Praxis entfernt. Die völlige Imprägnierung eines kleinen Holzwürfels gelingt selbstverständlich viel leichter als die eines ganzen Stammes oder beispielsweise einer Eisenbahnschwelle. Die Auslaugung eines kleinen Holzwürfels kann viel erschöpfender gestaltet werden als die Auslaugung etwa eines Grubenholtzstempels durch das im Stollen tropfende Wasser. Von den Versuchen im Großbetriebe muß gesagt werden, daß sie für systematische Forschung zu kostspielig und zu zeitraubend sind. Es sollte aber doch möglich sein, ein Kompromiß zwischen beiden Arbeitsrichtungen zu schaffen durch Ausbildung einer Apparatur und von Arbeitsverfahren, welche sich den Verhältnissen des praktischen Betriebes nähern, ohne allzu große Kosten zu machen und Zeitaufwand zu erfordern. Im Besitz einer geeigneten billigen Apparatur würde es möglich sein, das Problem der Holzkonservierung auf breitester Grundlage systematisch durchzuarbeiten, was meines Erachtens noch nicht genügend geschehen ist. Die erforderlichen Studien müßten sich meiner Meinung nach nicht auf die Erforschung des lufttrocknen Holzes beschränken, sondern auch das waldfeuchte Holz mit heranziehen, damit man endlich etwas Näheres darüber erfährt, in welcher Weise die im Holzkörper eintrocknenden Säfte die Imprägnierung des später lufttrocknen Holzes beeinflussen, voraussichtlich erschweren. Die Säfte des lebenden Baumes, wie dies überzeugend H. Wisslicenus nachgewiesen hat, enthalten große Mengen von kolloiden Stoffen. Diese kolloiden Stoffe können und werden beim Eintrocknen koagulieren. Sie können dann auch Membrane, welche von der konservierenden Flüssigkeit durchtränkt werden sollen, in ihren Poren verstopfen und so die Konservierung erschweren, wenn nicht unmöglich machen. Es kommt also in erster Linie darauf an, festzustellen, in welcher

Weise die Holzkonservierung durch die frischen Pflanzensafte beeinflußt wird, in zweiter Linie, ob es möglich ist, diese etwa schädlichen Säfte vor der Imprägnierung zu entfernen oder im lufttrocknen Holz, in dem sie eingetrocknet sind, so zu verändern, daß sie die Holzimprägnierung nicht stören.

Da die Säfte je nach der Jahreszeit eine verschiedene Zusammensetzung haben bzw. haben können, würde es nötig sein, das Verhalten des waldfeuchten Holzes in allen Jahreszeiten getrennt zu studieren, was, wenn man zunächst nur die wichtigsten deutschen Holzarten: Kiefer, Fichte, Tanne und Buche in Betracht zieht, ein außerordentlich umfangreiches Arbeitsprogramm ergibt.

### Apparatur:

Nachstehend sollen die Apparatur und die Arbeitsweise beschrieben werden, welche sich bei den ersten orientierenden Versuchen bewährt haben. Über die Ergebnisse der systematischen Untersuchung soll je nach Fortschreiten der Arbeit von Zeit zu Zeit berichtet werden.

Im Hinblick auf den großen Umfang der zu leistenden systematischen Arbeit wurde versucht, eine sehr billige Holzimprägniervorrichtung zu schaffen. Die mit ihrer Hilfe getränkten Holzstücke sollten die Wiederlausugung des Tränkungsmittels unter Bedingungen gestatten, wie sie in der Praxis vorkommen. Im Hinblick darauf, daß man in den Bergwerken vielfach nur Holzstempel von 1—2 m Länge verwendet, schien es ausreichend, die Imprägnierung und die Wiederlausugung an Stücken der erwähnten Länge zu studieren. Da erfahrungsgemäß das in Wasser gelöste Imprägniermittel den Gefäßbahnen folgend, an der Hirnfläche weit leichter und tiefer eindringt als senkrecht zur Faserrichtung, wurde versucht, in Anlehnung an das allbekannte Boucheire-Verfahren mit Kupfervitriol an frisch gefällten Stämmen eine Imprägnierung von der Hirnfläche aus zu erreichen, ohne jedoch zu der umständlichen und verhältnismäßig kostspieligen Druckapparatur dieses Verfahrens greifen zu müssen. Wie aus der schematischen Zeichnung (Fig. 1) ersichtlich ist, wurde das zur Untersuchung bestimmte Stammstück, noch mit voller Rinde umkleidet, im oberen Teil derart ausgebohrt, daß eine Höhlung von 10 cm Tiefe entstand, und vom Splint ein nur etwa 1 cm dicker Ring übrigblieb. Diese äußerste Splintzone blieb, wie jetzt schon erwähnt werden mag, meist undurchtränkt. Da aber kein Zweifel darüber besteht, daß diese äußerste Zone sehr leicht durchtränkt werden kann, wie die Kyanisier-Verfahren lehren, konnte dieser Nachteil angesichts der außerordentlich billigen und einfachen Apparatur in den Kauf genommen werden. Das so geschaffene Gefäß (von etwa 1—2 l Inhalt, je nach dem Durchmesser des Stammes) war zur Aufnahme der Imprägnierflüssigkeit bestimmt, die somit den

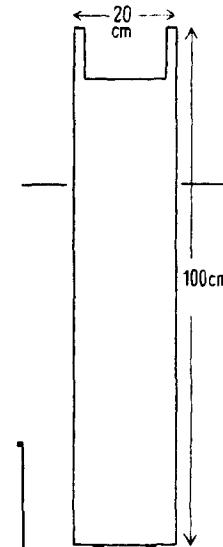


Fig. 1.

Kern völlig, den Splint größtenteils auf der Hirnfläche bespülte. Die Stammstücke wurden in Steinzeugtöpfen auf kleine Porzellanringe aufgesetzt, derart, daß die Stammenden den Topfboden nicht berührten und Pflanzensaft bzw. Imprägnierflüssigkeit ungehindert aus der unteren Stirnfläche abtropfen konnten. Die Stämme

der Stammstücke die Zeitpunkte völliger Durchtränkung verhältnismäßig genau ermittelten. Die durchtränkten Stämme wurden für die Auslaugeversuche an freier Luft gelagert und sehr langsam getrocknet, damit die Bildung von Windrissen möglichst vermieden wurde. Der Erfolg der Imprägnierung wurde an anderen

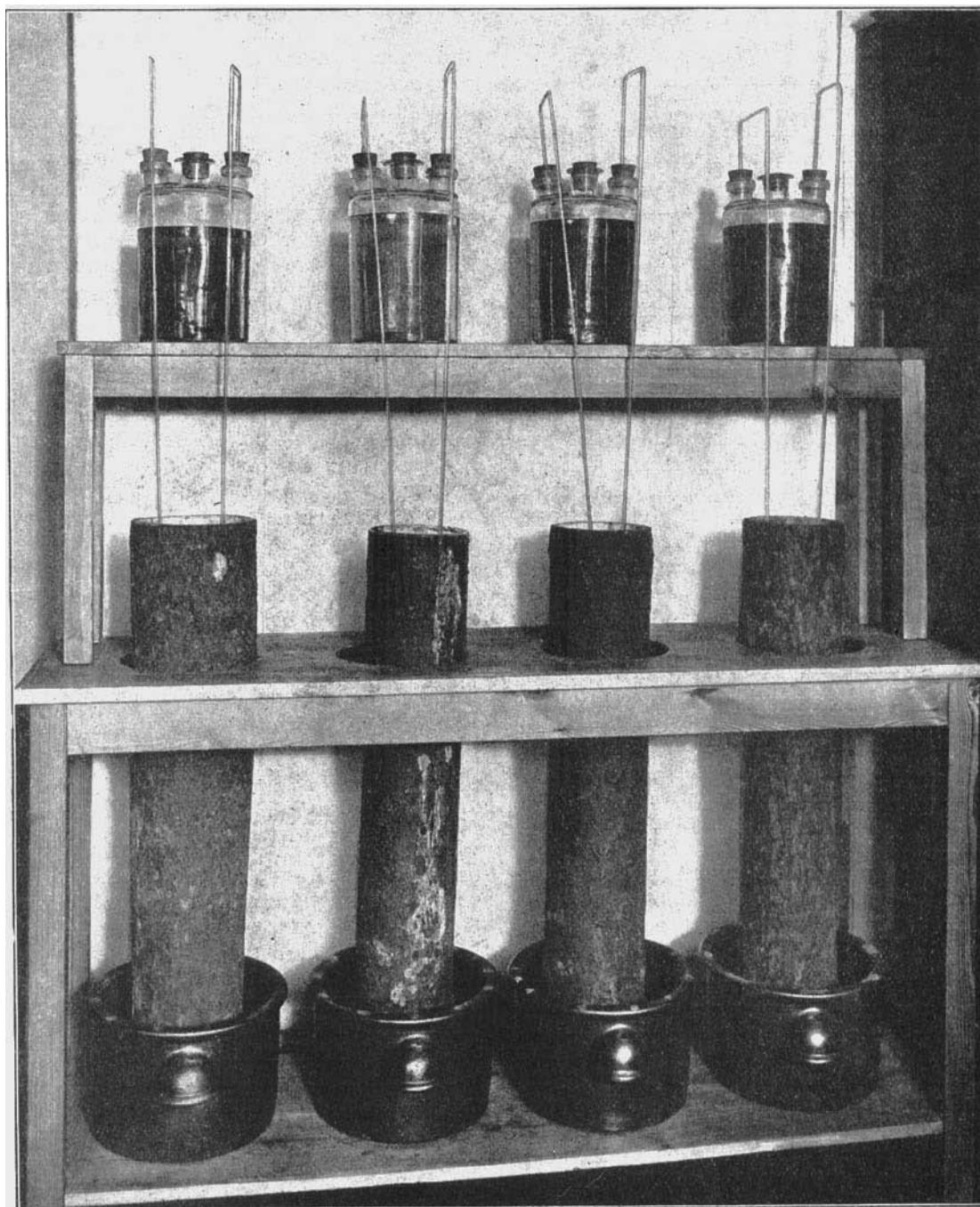


Fig. 2.

wurden, wie die nach einer Photographie gefertigte Fig. 2 zeigt, in Gestellen beispielsweise zu vier Stück vereinigt. Die Zufuhr der Lösung wurde durch Anwendung einer Mariotte'schen Flasche automatisch gestaltet, so daß die Wartung der Versuche sich bedeutend vereinfachte, da die Niveauhöhe in den Höhlungen der Stämme so leicht dauernd konstant erhalten werden konnte. Die aus dem unteren Stammende tropfenden Pflanzensaft konnten abgehebelt und untersucht werden. Aus der Messung des abtropfenden Flüssigkeitsvolumens konnte man ohnehin bei bekanntem Volumen der Imprägnierflüssigkeit und bekanntem Gewicht

Stammstücke dadurch geprüft, daß diese naß durchsägt und die zwei Stammhälften nach dem Trocknen durch geeignete Chemikalien angefärbt wurden. Über die angewendeten Färbemethoden wird in einem späteren Abschnitt berichtet werden.

#### Tränkversuche an Fichte und Kiefer.

(In Gemeinschaft mit Dr. R. Schepp.)

Unter Benutzung der vorstehend beschriebenen Apparatur sind eine Reihe von orientierenden Versuchen im Winter und Frühjahr 1926 durchgeführt worden. Zunächst wurde Holz, welches im Februar gefällt war,

im waldfeuchten Zustande zu Tränkversuchen benutzt. Einige Versuche sind auch mit Holz, welches im Monat Mai gefällt war, durchgeführt worden.

#### Tränkflüssigkeiten.

Als Tränkflüssigkeiten wurden Wasser, Ammoniaklösung 1%ig, Natriumhydroxydlösung 1%ig, Fluornatrium 1%ig, Quecksilberchloridlösung 1%ig, Dinitrophenol in 0,5 bzw. 1%iger Konzentration in 1%igem Ammoniak oder mit der theoretischen Menge Natronlauge gelöst, verwendet. Natriumarsenit kam in 2%iger Lösung, Tetramincuprisulfat in 1%iger Lösung (auf Kupfersulfat, wasserfrei berechnet) zur Anwendung.

Von diesen Tränkflüssigkeiten sollte Wasser nur den Saft verdrängen. Mit Ammoniak bzw. Natriumhydroxyd hoffte man eine für die Tränkung günstige Auslaugung zu erreichen. Dinitrophenol, Fluornatrium, Natriumarsenit und die ammoniakalkalische Kupfersalzlösung sollten als mehr oder weniger typische Vertreter gebräuchlicher Tränkungsmittel Anwendung finden. Vorweg sei bemerkt, daß mit Hilfe von Wasser in der Tat der Saft verdrängt werden konnte. Die ablaufende Flüssigkeit enthielt im Liter etwa 0,5 g organische Substanz, zeigte reduzierende Eigenschaften, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterblieb ein karamelartig riechender Rückstand. Die genauere Untersuchung der Säfte konnte jedoch noch nicht vorgenommen werden. Durch nachträgliche Verwendung von Ammoniak oder Natriumhydroxyd war auch noch Holzsubstanz auslaugbar. Die ammoniakalkalische Flüssigkeit setzte beim Ansäuern schwache Niederschläge ab, die ebenfalls noch untersucht werden müssen.

#### Arbeitsweise.

Die Tränkflüssigkeiten wurden in der oben beschriebenen Apparatur in die Vorratsflaschen auf dem Gestell (Fig. 2) gefüllt, der Heber angesogen und die Stammhöhlungen bis zum Niveaurohrende der Mariottischen Flasche mit Tränkflüssigkeit gefüllt. Die in den Töpfen aus dem unteren Stammende abtropfende Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit abgehebelt, bis die beabsichtigte Menge von Wasser oder Tränkflüssigkeit durch das Stammstück geflossen war. Da es sich um waldfeuchtes Holz mit 50—60% Wasser handelte, konnte aus dem Gewicht des Stammstückes die Menge Saft abgeschätzt werden, welche im Stamm durch Wasser oder Tränkflüssigkeit zu verdrängen war. Je nach dem Gewicht der Stammstücke waren 12—16 l Wasser oder Tränkflüssigkeit erforderlich. Die weitere Aufarbeitung der getränkten Stammstücke erfolgte, wie dies im Abschnitt „Apparatur“ bereits beschrieben worden ist.

#### Auszug aus den Versuchsberichten.

**Durchtränkung von 60—70 jährigem Fichtenholz.** (Gefällt im Februar; Wassergehalt des Splints 50,2%, des Kerns 22%). Stamm I: Die zur Verdrängung des Saftes ausreichende Menge von 14 l destillierten Wassers floß in 24 Stunden durch das 1 m lange Stammstück. Nach beendeter Auslaugung ließ man 12 l einer 1%igen Ammoniaklösung nachfließen, wozu etwa 30 Stunden erforderlich waren. Endlich wurden noch 12 l einer 0,5%igen Dinitrophenollösung (in 1%igem Ammoniak) nachgeschickt, die in 24 Stunden das Stammstück durchflossen. — Stamm II: Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Natriumfluoridlösung in 72 Stunden. — Stamm III: Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Dinitrophenollösung (10 g Dinitrophenol und 2,2 g Natriumhydroxyd in 1%igem Ammoniak). Die Lösung fließt anfangs außerordentlich langsam. Nach einiger Zeit tritt eine Beschleunigung ein. Gesamtdauer der Durchtränkung 192 Stunden (8 Tage). — Stamm IV: Die Auslaugung mit destilliertem Wasser ließ sich nicht in vollem Umfange durchführen. Für

81 Wasser waren schon 10 Tage erforderlich. Nach Durchfließen dieser Wassermenge wurde 1%ige Ammoniakflüssigkeit nachgesetzt, die jedoch fast gar nicht einzudringen vermochte. Um feststellen zu können, ob der Stamm vielleicht durch Austrocknung oder Pilzwucherungen nur an ganz bestimmten Stellen durchlässig bzw. undurchlässig war, wurde mit 1%iger Dinitrophenollösung (in 1%igem Ammoniak) eine Durchtränkung versucht, die aber ebenso erfolglos wie die bereits erwähnte Durchtränkung verlief. — Stamm V: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 48 Stunden, Durchtränkung mit 12 l 2%iger Natriumarsenitlösung in 48 Stunden. — Stamm VI: Auslaugung mit 16 l Wasser in etwa 100 Stunden. Durchtränkung mit 12 l Tetramincuprisulfatlösung in etwa 192 Stunden (8 Tage)\*.

**Durchtränkung von 60—70 jährigem Kiefernholz.** (Gefällt im Februar; Wassergehalt des Splints 55,6%, des Kerns 22,2%). Stamm I: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers etwa 24 Stunden. Durchtränkung mit 12 l 1%iger Tetramincuprisulfatlösung in 16 Stunden. — Stamm II: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 24 Stunden. Auslaugung mit 12 l einer 1%igen Natronlauge in 24 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 2%igen Natriumarsenitlösung in 22 Stunden. — Stamm III: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 28 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Quecksilberchloridlösung in 16 Stunden. — Stamm IV: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 34 Stunden. Auslaugung mit 12 l einer 0,1%igen Natronlauge in 48 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 0,1%igen Dinitrophenollösung (unter Zusatz der theoretischen Menge Natriumhydroxyd) in etwa 100 Stunden. — Stamm V: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 20 Stunden. Auslaugung mit 12 l einer 0,1%igen Natronlauge in 26 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Natriumfluoridlösung in 24 Stunden. — Stamm VI: Auslaugung mit 16 l destillierten Wassers in 20 Stunden. Auslaugung mit 12 l einer 1%igen Ammoniak in 12 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Natriumfluoridlösung in 16 Stunden.

**Durchtränkung von Fichtenholz (Maifällung).** Stamm VII: Auslaugung mit 8 l Wasser in 100 Stunden. Durchtränkung mit 1%iger Fluornatriumlösung nach mehreren Wochen noch unvollständig. — Stamm VIII: Auslaugung mit 8 l einer 1%igen Oxalsäurelösung in 26 Stunden. Durchtränkung mit 12 l einer 1%igen Fluornatriumlösung in 30 Stunden.

**Durchtränkung von Fichtenholz (Maifällung).** Stamm VII: Auslaugung mit 8 l Wasser in 24 Stunden. Durchtränkung mit 12 l 1%iger Fluornatriumlösung in 36 Stunden.

#### Qualitativer Nachweis einiger Imprägnierungsmittel in imprägnierten Hölzern.

• (In Gemeinschaft mit Frl. Käte Berling und Dr. R. Schepp.)

**Nachweis von Quecksilberchlorid:** Aus Quecksilberchloridlösung läßt sich bekanntlich außerordentlich leicht mit Schwefelammon schwarzes Quecksilbersulfid abscheiden. Es genügt, die Fläche der aufgesägten Stammstücke mit Schwefelammonlösung zu übergießen, um deutliche Schwarzfärbung des gesamten Splints beobachten zu können. Der Überschuß an Schwefelammon<sup>1)</sup> wird mit viel Wasser wieder ausgewaschen.

Versuche, das Schwefelammon durch Natriumjodid zu ersetzen, und scharlachrotes Quecksilberjodid zu fällen, waren erfolglos, da sich das Quecksilberjodid in überschüssigem Natriumjodid löste. Auch mit anderen Jodiden konnte man brauchbare Rotfärbungen nicht erhalten.

**Nachweis von arseniger Säure:** Das Natriumarsenit kann man durch Behandlung des Holzes mit gasförmigem Schwefelwasserstoff bei längerer Einwirkung in

\*) Bereitung der Kupferlösung: 15,6 g Kupfervitriol, entsprechend 10 g Cuprisulfat und 20 ccm einer 25%igen Ammoniaklösung, zum Liter gelöst.

<sup>1)</sup> Erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 10%ige Ammoniaklösung und nachfolgendem Zusatz der gleichen Menge Ammoniakflüssigkeit.

intensiv gelbgefärbtes Arsenulfid überführen. Zweckmäßig wird das Holz vorher mit einem nassen Tuch angefeuchtet. Salzsäure beschleunigt zwar die Ausfällung des Arsenulfids, färbt aber das Holz in verschiedenen Farbtönen an, die nur teilweise, aber nicht alle wieder verschwinden. Demnach ist es besser, gasförmigen Schwefelwasserstoff allein längere Zeit einwirken zu lassen.

Mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür und 20 ccm rauchender Salzsäure in 100 ccm Wasser entsteht bei Gegenwart von Natriumarsenit eine intensiv braune Färbung, besonders dann, wenn die Lösung heiß aufgetragen wird. Die Färbung ist aber weniger geeignet als die Färbung mit Schwefelwasserstoff, weil die konzentrierte Salzsäure selbst, wie oben schon erwähnt, das Holz anfärbt. Erzeugt man auf dem Holz die gelbe Arsenfärbung und reduziert das gelbe Sulfid mit Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Salzsäure, so wird die braune Färbung des ausgeschiedenen metallischen Arsens intensiver als bei der direkten Reduktion des Natriumarsenits. Der Versuch, durch Einwirken von Silber, Kupfer und anderen Schwermetallsalzen charakteristische Färbungen durch Umsatz mit Natriumarsenit zu erlangen, brachte keinen Erfolg.

**Nachweis des Fluornatriums:** Mit Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Blei-, Quecksilber-, Uran- und anderen Salzlösungen liefert das im Holz gespeicherte Fluornatrium keine brauchbaren Färbungen.

Es wurde ferner versucht, durch Bleichlorid Bleifluorid zu bilden und dann das Blei mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Die Färbung gelang jedoch nicht, da das Bleichlorid sich aus der Holzfaser nicht vollständig auswaschen ließ, und infolgedessen die ganze Fläche des Holzes mehr oder weniger schwarzbraun wurde.

Bekanntlich kann man mit einer Rhodaneisenlösung Fluornatrium nachweisen, da die blutrote Rhodaneisenlösung<sup>2)</sup> durch Fluornatrium entfärbt wird.

Das Verfahren ist bei Anwendung der üblichen Lösung von 0,6 g Rhodankalium und 0,7 g Ferrisulfat in 200 ccm Wasser recht gut anwendbar. Eine andere Anfärbung, bei der Berlinerblau an denjenigen Stellen des Stammes entsteht, die nicht mit Fluornatrium imprägniert sind, wird dadurch erzeugt, daß man zuerst das Holz mit einer 5%igen Ferricyankalilösung tränkt, dann mit einer 5%igen Lösung von Eisenammoniumsulfat übergießt. Am brauchbarsten hat sich der in der Literatur von de Boer beschriebene Nachweis des Fluors mit Hilfe von Zirkonoxychlorid erwiesen. De Boer verwendet eine Lösung folgender Zusammensetzung: 2 ccm 1%ige Zirkonlösung + 5 ccm 0,3%ige Alizarinsulfosäure + 60 ccm konzentrierte Salzsäure.

Vorteilhafter arbeitet man mit einer Lösung, die aus 20 ccm 1%iger Zirkonoxychloridlösung und 50 ccm 0,3%iger Alizarinsulfosäure zusammengesetzt wird, wozu noch 20 ccm konzentrierte Salzsäure gefügt werden. Die mit Fluornatrium imprägnierten Stellen des Holzes entfärben die rote Lösung, wobei man jedoch sehr vorsichtig sein muß, damit nicht das Fluornatrium an die nicht imprägnierten Stellen des Holzes abgeschwemmt wird.

**Nachweis von Dinitrophenol:** Durch Reduktionsmittel werden schrittweise die Nitrogruppen des Dinitrophenols reduziert. Es scheint daher möglich, diese reaktionsfähigen Reduktionsprodukte durch Kupplung mit einer Diazolösung nachzuweisen. So wurde beispielsweise mit einer Zinnchlorürlösung, die in 100 ccm Wasser 20 g Zinnchlorür und 20 ccm rauchende Salzsäure enthielt, das mit Dinitrophenol imprägnierte Holz benetzt. Dann wurde in 20%ige Sodalösung eingelegt und mit einer Lösung von Paranitrodiazobenzolchlorid (aus Nitrosaminpaste BASF. bereitet) betupft. Die mit Dinitrophenol getränkten Holzpartie färbt sich etwas dunkler an als die nicht getränkten. Wurde an Stelle von Sodalösung Atznatronlösung verwendet, so konnte doch kein besserer Effekt erreicht werden. Auch eine Veränderung der Konzentration der Salzsäure und der Konzentration der Sodalösung führte zu keinem besseren Ergebnis. Ebenso mißlangen Versuche, an Stelle der diazierten Paranitrodiazobenzolchloridlösung eine Auflösung von Nitrosaminrot zu verwenden.

Es wurde auch versucht, mit Hilfe von Cyankali aus dem Dinitrophenol die stark braun gefärbte Purpursäure abzuscheiden. Die auf dem Holz entstandene Rotfärbung erwies sich aber als zu schwach.

Keinen besseren Erfolg erzielte man durch Einlegen in Bleiacetatlösung, Trocknenlassen und Schwefelwasserstoffbehandlung. Das Bleisulfid schied sich nicht nur an den imprägnierten Stellen des Holzes, sondern auf der ganzen Fläche des Holzes ab.

Die Behandlung der mit Dinitrophenol getränkten Holzstücke mit Schwefelammonlösung ergab nur schwache Färbungen, die beim Trocknen verschwanden. Für sich allein färbt sich Schwefelammonlösung mit Dinitrophenollösung rot, aber auf dem Holz tritt diese Rotfärbung nicht genügend hervor.

Behandlung mit heißem Schwefelammonium zeigte auch keinen Erfolg. Ein solcher wurde schließlich erhalten durch Behandlung des imprägnierten Holzes mit einer Zinnchlorürlösung von schon oben erwähnter Zusammensetzung. Bei 30 Minuten langer Einwirkung in der Kälte und Auslaugen mit Wasser und Trocknen erhält man sehr gute Farbunterschiede zwischen der Färbung des nicht imprägnierten Holzes und der mit Dinitrophenol getränkten. Die imprägnierten Stellen färben sich intensiv gelbbraun.

### Ergebnisse der Versuche.

Bemerkenswert sind die außerordentlich großen Unregelmäßigkeiten bezüglich der Laufzeit für die Tränklösungen. Die Schwankungen liegen bei der Kiefer innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen, bei der Fichte aber innerhalb sehr weiter Grenzen. In einem Falle war das betreffende Stammstück IV (Fichte) selbst nach mehreren Wochen Tränkzeit noch nicht vollständig durchtränkt. Als Ursache kommen Wachstumsstörungen, teilweise Austrocknung und Pilzwucherung in Betracht. Beim Aufschneiden des entsprechenden Stammendes Nr. IV waren jedoch solche Wachstumsstörungen nicht erkennbar. Im Gegenteil erwies sich dieses Stammstück als fast astfrei. Eine Austrocknung kam auch nicht in Frage, da die Stammstücke acht Tage nach der Fällung bei regnerischem Wetter im Freien gelagert hatten. Möglich erscheint dagegen eine Pilzinfektion, ausgehend von einem benachbarten Stapel von Fichtenholz. Bei den übrigen Teilen des gleichen Fichtenstamms, aus dem das Stammende IV geschnitten wurde, schwanken die Tränkzeiten auch noch in ziemlich weiten Grenzen. Für Wasser (I, V, VI) zwischen 24 und 100 Stunden, für Imprägniermittel zwischen 24 und 192 Stunden für das Winterholz.

Eine Auslaugung mit Ammoniak scheint günstig zu wirken. Freilich kann diese Auslaugung auch von einer vorteilhaft wirkenden Quellung begleitet sein, die zur Beschleunigung des Durchtritts des nachgesetzten Konservierungsmittels (Dinitrophenol) führt.

Als Quellung ist wohl auch die günstige Wirkung der Oxalsäure (Fichtenstammstück VIII) aufzufassen<sup>3)</sup>. Beim Fichtenholz (Maifällung) ist die Laufzeit für Tränklösungen an und für sich wesentlich länger als beim Winterholz. Fichte Nr. VII (Maifällung) braucht für 8 l Wasser 100 Stunden und für die nachfolgende Imprägnierung mit Fluornatriumlösung mehrere Wochen, während Fichtenholz von der Winterfällung die doppelte Menge Wasser in 48 Stunden und eine Fluornatriumlösung in 72 Stunden durchlaufen läßt. Sobald aber die Fichte von der Maifällung (Nr. VIII) mit einer Oxalsäurelösung behandelt wird, tritt diese in 26 Stunden durch das

<sup>2)</sup> Über die günstige Wirkung der Säure als Quellmittel für Holz vgl. man Schwalbe: „Die Aufschließung verholzter Fasern, die Bleiche und Reinigung der Holzzellstoffe“. Papierfabrikant. Festheft 1925, S. 97—107.

Stammstück und die nachgesetzte Fluornatriumlösung hat dieses Stammende in 30 Stunden völlig durchtränkt.

Die Durchtränkbarkeit frisch gefällter Fichtenstämme mit Kupfervitriol nach dem Boucherie-Verfahren ist bekannt. Sie steht im auffälligen Gegensatz zu der Undurchtränkbarkeit lufttrocknen Fichtenholzes. Abgesehen von den bekannten Unterschieden im anatomischen

nehmen könnte, daß der sehr dünne äußere Rand schon seitlich aus der Höhlung mit Tränkmitteln gespeist werden könnte. Man kann dies deutlich auf der Fig. 4 erkennen. Die Durchtränkung erfolgt demnach nur von der Hirnfläche aus.

Im Gegensatz zur Fichte schwanken bei der Kiefer die Laufzeiten für die Tränklösungen in verhältnismäßig

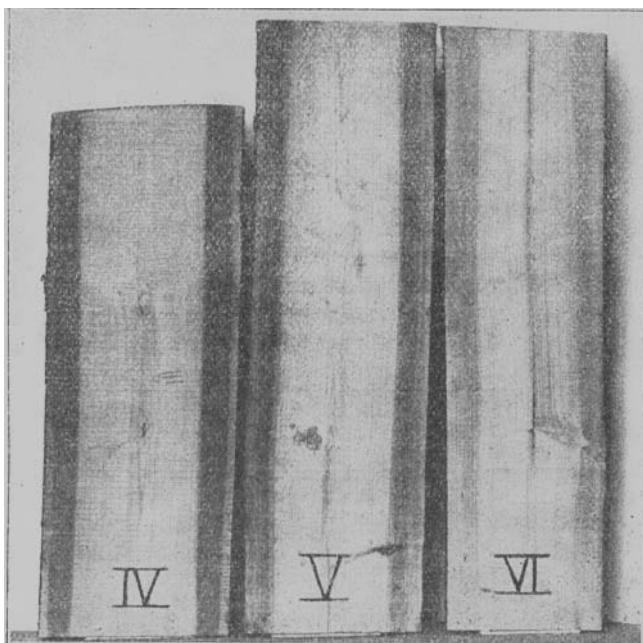


Fig. 3.

- IV. Fichte, imprägniert mit Dinitrophenol.
- V. Fichte, imprägniert mit Tetramincuprisulfat.
- VI. Fichte, imprägniert mit Natriumarsenit.

Die römischen Ziffern entsprechen nicht denjenigen des Versuchsberichtes.

Bau des Fichten- und Kiefernholzes kommt wohl auch als Ursache für die Undurchtränkbarkeit des lufttrocknen Fichtenholzes die Koagulation der Holzsäfte in Betracht. Die eingetrockneten Säfte verstopfen die an und für sich kleinen Poren, welche den Durchtritt der Tränklüssigkeit vermitteln müssen. Möglicherweise wirkt die Behandlung mit Säuren auch bei lufttrocknem Holz förderlich, wenigstens wird dies in einem einschlägigen Patent (D. R. P. 49 172) behauptet. Werden die imprägnierten Stammstücke nach dem Zersägen nach den oben beschriebenen Färbemethoden angefärbt, so zeigt sich bei sämtlichen Fichtenstämmen nur eine Durchtränkung des Splints, während der Kern in allen Fällen frei von Imprägniermitteln bleibt, wie an der Fig. 3 (IV, V, VI) zu erkennen ist. Besonders deutlich geht die Undurchtränkbarkeit des Fichtenkerns aus Fig. 4 hervor. Die Figur stellt das obere Stück eines durchtränkten Stammes mit der Höhlung dar. Obwohl die Hirnfläche des Kerns in unmittelbarer Berührung mit der Tränklüssigkeit in der Höhlung sich befand, ist nichts von dem Tränkungsmittel (Dinitrophenol) in den Kern eingedrungen. Bei der Fichte spricht man im allgemeinen nicht von dem Kern, obwohl im waldfeuchten Zustand dieser an der abweichenden Färbung sehr gut zu erkennen ist. Der Farbenunterschied schwindet freilich beim Trockenwerden des Holzes. Im waldfeuchten Zustand ist es der schon erwähnte verschiedene Wassergehalt von Splint und Kern, welcher den Farbenunterschied offenbar zuwege bringt. Die äußerste Schicht des Splints wird nicht durchtränkt, obwohl man doch an-

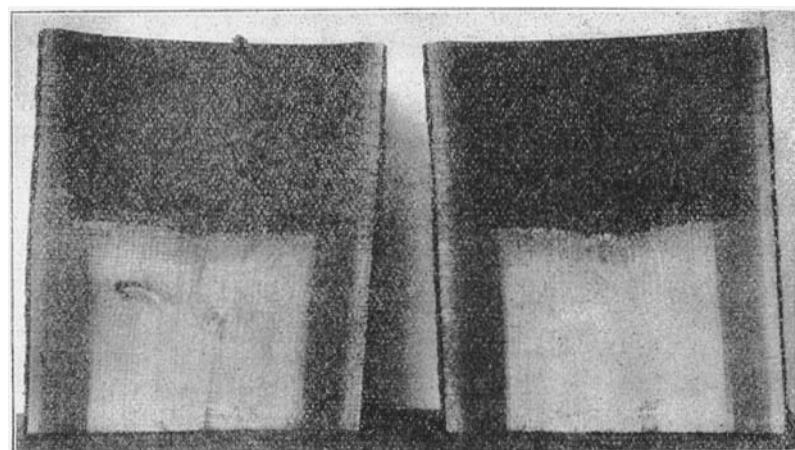
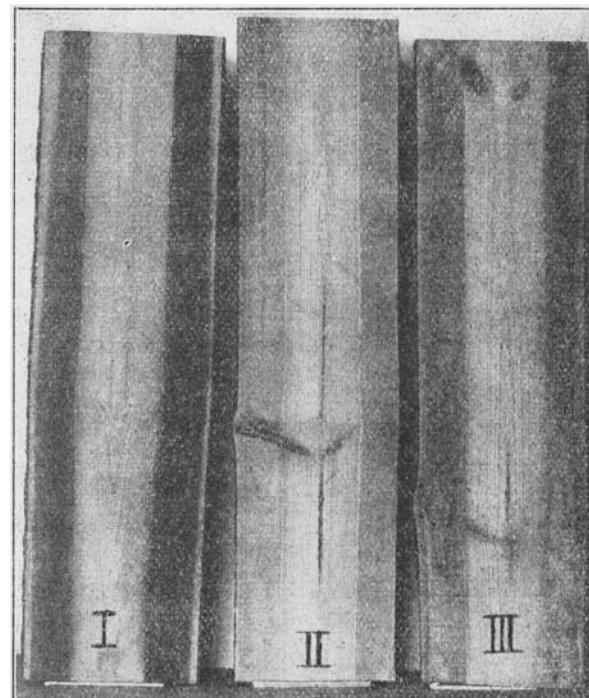


Fig. 4.  
Fichte, imprägniert mit Dinitrophenol.

engen Grenzen. Die längste Tränkzeit zeigt Stammende Nr. IV mit 34 Stunden für Wasser; die niedrigste Tränkzeit ist 20 Stunden. Alle Stammstücke waren aus den gleichen Baumstämmen geschnitten. Das Stammstück IV



- I. Kiefer, imprägniert mit Quecksilberchlorid.
- II. Kiefer, imprägniert mit Tetramincuprisulfat.
- III. Kiefer, imprägniert mit Natriumarsenit.

zeigt auch in anderer Beziehung ein auffallendes Verhalten. Während Stammstück II zum Durchlaufen von 12 l Natriumhydroxydlösung nur 24 Stunden, Stammstück V für die gleiche Natronlaugenmenge nur 26 Stunden braucht, sind für Stammstück IV 48 Stunden erforderlich. Während die Arsenitlösung bei Stammstück II, die

Fluornatriumlösung bei Stammstück V das Stammende in 22 bzw. 24 Stunden passieren, braucht bei Stammstück IV die Dinitrophenollösung 100 Stunden. Demnach scheinen auch bei der Kiefer äußerlich nicht erkennbare Unregelmäßigkeiten im Wachstum, Abweichungen in der Tränkzeit herbeiführen zu können. Jedoch sind diese Unregelmäßigkeiten verhältnismäßig unbedeutend gegenüber den bei der Fichte beobachteten.

Vergleicht man die Tränkversuche mit Fluornatrium untereinander (V, VI), so scheint eine Vorbehandlung mit Ammoniaklösung günstiger als diejenige mit Natriumhydroxydlösung bezüglich der Laufzeiten zu wirken.

Auffällig rasch, obwohl ohne Vorbehandlung mit Quellungsmitteln dringen Tetramincuprisulfat und Quecksilberchloridlösung in das mit Wasser ausgelaugte Kiefernholz ein. Das Quecksilberchlorid, das nach dem üblichen Kyanisierverfahren (Einlegen in Quecksilberchloridlösung) nur wenige Millimeter tief in die äußerste Randzone der Stämme eindringt, durchläuft den gesamten Splint der Hirnfläche in relativ sehr kurzer Zeit. Die Fig. 5 (I, II, III) läßt die Verteilung des Quecksilberchlorids und diejenige anderer Imprägniermittel im Splint des Kiefernholzes deutlich erkennen. Beim Kiefernholz ist der störende Einfluß der Frühjahrssäfte weit weniger groß als bei der Fichte. Wie das Kiefernstammstück 7 zeigt, wird die Laufzeit für Wasser und Fluornatrium zwar vergrößert, aber lange nicht in dem Maße wie bei der Fichte.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe Stammstücke von 1 m Länge in verhältnismäßig kurzer Zeit imprägniert bzw. ausgelaugt werden können.
2. Es werden einige neue Methoden zur Sichtbarmachung von Imprägnierungsmitteln im Holz beschrieben.
3. Durch Spülung mit Wasser bzw. verdünntem Ammoniak lassen sich kolloide bzw. reduzierende Stoffe aus dem Holz auslaugen.
4. Durchtränkungen mit einer Reihe von Konservierungsmitteln bei waldfeuchter Fichte (Winterfällung) lassen erkennen, daß Winterholz weit leichter durchtränkbar ist als Frühjahrsholz (Maifällung).
5. Bei Kiefer tritt dieser Unterschied nicht so stark hervor.
6. Die Tränkzeiten sind bei Fichte sehr viel unregelmäßiger als bei Kiefer.
7. Alle angewandten Tränkmittel imprägnieren bei waldfeuchter Fichte wie Kiefer nur den Splint. Unterschiede im Verhalten von Fichte und Kiefer, wie sie im lufttrocknen Zustand auftreten, sind im waldfeuchten Zustand nicht vorhanden.
8. Quecksilberchlorid von der Hirnfläche aus zugeführt, durchtränkt sowohl bei Fichte wie bei Kiefer den Splint völlig.

[A. 227.]

## Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten

von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKI, Moskau.

### 2. und 3. Mitteilung.

(Eingeg. 1. und 2. Sept. 1928.)

#### Verhalten von Borax, Soda und Glaubersalz bei Aufbewahrung an der Luft und über konzentrierter Schwefelsäure.

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die kalten Entwässerungsmethoden der drei erwähnten Dekahydrate besprochen, namentlich das Verhalten gegen Alkohol bzw. einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur. Zum Teil haben wir schon gesehen, wie

sich das Verhalten dieser Salze gegen Aufbewahrung an der Luft und über Schwefelsäure gestaltet, und die Verwitterungsverhältnisse des Glaubersalzes erwiesen sich sogar von hohem praktischen Interesse. Während der Drucklegung unserer Arbeit stellte es sich aber heraus, daß die Versuchsergebnisse der Aufbewahrung an der Luft und über Schwefelsäure nicht nur unsere Vorstellungen über die kalten Entwässerungsmethoden einer ganzen Reihe von Metallsalzhydraten in konsequenter Weise ergänzen, sondern uns auch auf eine Reihe theoretisch überaus wichtiger Schlüsse führen. Wir wollen deshalb auch diese zwei kalten Entwässerungsmethoden etwas eingehender besprechen, als wir es anfangs beabsichtigten.

### 1. Aufbewahrung an der Luft.

A. Borax. Wie wir bereits sahen, ist Borax an der Luft so gut wie unveränderlich, was mit den Beobachtungen früherer Forscher gut übereinstimmt, und worauf wir noch im theoretischen Teil zurückkommen werden. Die mit einer Einwägung 0,5200 gewonnenen zahlenmäßigen Versuchsdaten waren die folgenden:

Versuchsdauer Tage	Verluste	
	Gramm	Proz.
30	0,0006	0,01
75	0,0006	0,01

B. Soda. Daß das Dekahydrat der Soda an der Luft in das beständige Dihydrat übergeht, war bereits in der ersten Mitteilung angegeben, und zwar an der Hand der zugehörigen Zahlendaten. Auch haben wir gesehen, daß das Monohydrat bei längerer Aufbewahrung an der Luft mit fast derselben Geschwindigkeit ebenfalls in das Dihydrat übergeht. Wir haben somit folgende zulässige Normen für die Handhabung von Soda (Dekahydrat) bzw. „Kristallcarbonat“ der Engländer und Amerikaner (Monohydrat). Soda darf während des Transports nicht mehr als 2 Mol. Wasser verlieren, während „Kristallcarbonat“ maximal 1 Mol. Wasser aufnehmen darf.

Diese Versuchsdaten sind aber auch von theoretischer Bedeutung, denn sie beweisen, daß in der Molekel des Dekahydrats der Soda die 8. bzw. 9. Mol. Wasser anders gebunden sind, als die übrigen 8 Mol. (s. erste Mitteilung). Bei der Besprechung des Verhaltens im Exsiccator über Schwefelsäure werden wir uns hiervon noch besser überzeugen.

C. Glaubersalz. Auch die auffallend leichte Verwitterungsfähigkeit dieses Dekahydrates haben wir bereits in der ersten Mitteilung kennengelernt: wir haben wohl gesehen, daß in 6 Tagen selbst bei unbeschädigten Kristallen vollständige Entwässerung eintritt. Während des Druckes unseres Aufsatzes fanden wir übrigens in der Literatur<sup>2)</sup> eine Angabe, aus der hervorgeht, daß das Glaubersalz an trockner Luft leicht verwittert, indem es 8 Mol. Wasser verliert. Offenbar war der Versuch nicht bis zu Ende geführt. Auf jeden Fall muß diesem merkwürdigen Verhalten des Glaubersalzes bei der Ausarbeitung von Normen für den Verkehr mit Glaubersalz Rechnung getragen und Glaubersalz vielleicht auch zu den rasch verderbenden Gütern gezählt werden, denn im großen, wo man doch gewiß mit beschädigten Kristallen, der Möglichkeit des Umschaufelns usw., zu tun hat, muß die Verwitterung bedeutend rascher verlaufen.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1845 [1926].

<sup>2)</sup> F. Rüdorff, Grundr. d. Mineralogie, Berlin 1884, S. 61.