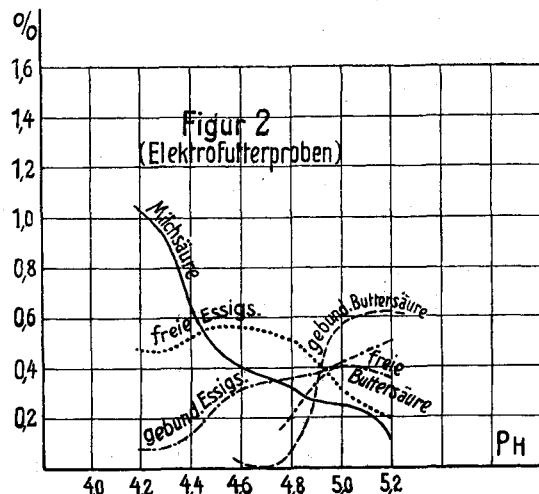


Wasserstoffionenkonzentration zurück, ebenso dann mit dem Zunehmen der gebundenen Säuren. — Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten von p_H ist eine gute in Anbetracht der wohl nur zum Teil richtigen Annahme, daß die gebundenen Säuren als Salze vorkommen und daher völlig dissoziiert sind.



Die Kaltsilageproben mit einem p_H unter 4,25 sind fast immer gänzlich frei von Buttersäure, bei einem p_H bis zu 4,75 sind auch nur geringe Mengen Buttersäure vorhanden, die praktisch wenig von Bedeutung sind; jedoch ist hier schon der Gehalt an Essigsäure, an freier wie vor allem auch an gebundener, angestiegen. Ist das p_H über 4,80 gestiegen, so treten größere Mengen Buttersäure auf, die bei steigendem p_H immer mehr zunehmen. Diese Proben sind alle als schlecht resp. ver-

dorben zu bezeichnen. Es liegt hier also eine ziemlich scharfe Trennung zwischen den guten und den schlechten Proben. Ähnlich liegen die Beziehungen beim Elektrofutter, nur daß hier die Grenzen etwas verschoben sind.

Die Bestimmung des p_H gibt uns also ein schnelles und einfaches Mittel an die Hand, die Güte eines Sauerfutters zu beurteilen und bis zu einem gewissen Grade auf die ungefähre Zusammensetzung zu schließen; sie gestattet uns, aus einer größeren Anzahl von Proben schnell die verdächtigen herauszufinden. Sauerfutterproben (vom Kaltsilageverfahren) mit einem p_H unter 4,5 sind also gut, mit einem p_H zwischen 4,5—4,7 als ziemlich gut bis mittel anzusprechen, während solche mit einem p_H über 4,8 als schlecht resp. verdorben anzusehen sind. Bei Elektrofutter erstreckt sich die Grenze der guten Proben bis etwa 4,7, während die schlechten bei zirka 4,9 anfangen. Die letzteren Zahlen bedürfen jedoch noch einer weiteren Bestätigung, da uns vom Elektrofutter nur eine beschränkte Anzahl von Proben zur Verfügung stand. Inwieweit diese Zahlen auch für Silagen gelten, die nach dem Warmsäuerungsverfahren hergestellt sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, ebenso auch, ob die Art des ensilierten Futters von Einfluß hierauf ist, worauf bis zu einem gewissen Grade die erhaltenen Zahlen hindeuten scheinen.

Es sei hier ausdrücklich vermerkt, daß die in den Tabellen angegebenen Zahlen kein Kriterium für die Güte und die Brauchbarkeit der beiden angegebenen Verfahren bilden sollen, sondern es kam uns nur auf eine möglichst große Verschiedenheit der Proben an, um damit unsere Untersuchungen durchführen zu können.

[A. 47.]

Diffusion wasserlöslicher Stoffe in imprägnierten Hölzern.

Von Ing. R. Nowotny, Wien.

(Eingeg. am 13. Dezember 1926.)

Wenn Hölzer mit antiseptischen Flüssigkeiten getränkt werden, haben folgende Faktoren wesentlichen Einfluß auf den angestrebten Erfolg: Die Menge des zugeführten Pilzgiftes, bezogen auf die Raumeinheit des zu schützenden Holzes, die sich hieraus ergebende antiseptische Kraft und die Art der Verteilung des Imprägnierungstoffes in demselben, die durch die Tiefe der Imprägnierung und ihre Gleichmäßigkeit bestimmt wird. Daraus ergibt sich für den Verbraucher von selbst die Forderung, die Ausbreitung des Imprägnierungsmittels bei der Erzeugung und Übernahme der Hölzer zu überprüfen. Das kann bei färbenden Tränkungsflüssigkeiten durch bloßen Augenschein und bei farblosen Lösungen durch Zuhilfenahme von passenden chemischen Reagenzien geschehen. Hier taucht nun die Frage auf, ob der Zeitpunkt, wann eine solche Prüfung nach der Tränkung ausgeführt wird, für das Prüfungsergebnis gleichgültig ist, ob man sonach dasselbe Tränkungsbild erhält, wenn die Untersuchung gleich nach der Imprägnierung oder erst später, nachdem die Hölzer etwa schon monatelang im Stapel gelagert hatten, vorgenommen wird.

Ich will hier nur auf die Verhältnisse bei Verwendung von wasserlöslichen Imprägnierungsstoffen eingehen. Wenn man von der nur noch selten angewendeten Imprägnierung nach der Saftverdrängungsmethode von Boucherie absieht, kommen hier zwei Verfahren in Betracht: Die Kessel- und die Trogtränkung. Die Frage lautet hier so: Sind die Tränkungsbilder, die man bald nach dem Herausnehmen von imprägnierten Hölzern aus dem Druckkessel oder aus dem Tränkungstroge fest-

stellen kann, schon endgültig, ist die Verteilung der Tränkflüssigkeit schon ganz abgeschlossen, wenn der Druck auf die dem Holze einzuverleibende Flüssigkeit aufgehoben wird, oder das eingelaupte Holz nicht mehr mit der Tränkungslösung im Troge in Berührung ist?

Die einschlägige Literatur liefert nur wenige Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser Verhältnisse. Nach Bodmar¹⁾ ergab sich aus der Untersuchung von Eichenschwellen, die mit Zinkchlorid getränkt worden waren, daß nach mehreren Jahren im Kernholze deselben mehr vom Imprägnierungsmittel vorhanden war, als in den äußeren Holzschichten; seiner Meinung nach konnte ein Teil des Chlorzinks aus den letzteren infolge der Durchnäszung des Holzes tiefer in den Kern eingedrungen sein.

Eine Untersuchung zur Lösung dieser Frage ist vor längerer Zeit im staatlichen Forest Service der Vereinigten Staaten von Nordamerika durchgeführt worden²⁾. Im Zuge umfangreicher Versuche über die Imprägnierung von Bahnschwellen mit Zinkchlorid wurde die Verteilung dieses Mittels in Schwellen unmittelbar nach der Tränkung und dann nach Ablauf mehrerer Monate durch quantitative Analysen untersucht. Sherefsee zieht aus den gefundenen Analyseergebnissen den Schluß, daß im Holze keine

¹⁾ Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Von Dr. Bub-Bodmar u. Tilger, Berlin 1922, S. 640.

²⁾ W. F. Sherefsee. The seasoning and preservative treatment of hemlock and tamarack cross-ties. For. Serv. Circ. 132, [1908].

nennenswerte Diffusion nach erfolgter Tränkung vor sich gehe. Bei der Verarbeitung seiner Daten komme ich aber zu Ergebnissen, die zu einer anderen Lösung der Frage führen. Zur Klarlegung ist es notwendig, die Versuchsanordnung von Sherefesse in Kürze anzugeben.

Bei diesen Versuchen waren die mit Zinkchlorid im Kessel durchtränkten Schwellen teils aus dem Holze der Schierlingstanne (hemlock, bot. *Tsuga heterophylla* und *canadensis*), teils aus dem der amerikanischen Lärche (tamarack, *Larix americana* und *occidentalis*) geschnitten worden. Sherefesse nahm je zwei getränkte Schwellen aus diesen Holzarten und schnitt jede Schwelle in der Hälfte entzwei. Je eine Hälfte wurde auf den Gehalt an Zinkchlorid an den weiter unten angegebenen Stellen untersucht, wobei man den Zinkgehalt gewichtsanalytisch bestimmte. Die andere Hälfte wurde längere Zeit zur Austrocknung gelagert, und zwar je eine Hälfte 3½ und die andere Hälfte 4½ Monate. Nach Ablauf dieser Zeiten ermittelte man den Zinkgehalt in gleicher Weise an den analogen Stellen dieser Schwellenhälften. Die Holzproben wurden an allen Versuchsstücken an folgenden Stellen unternommen: In einer Ebene (A), die 1 Zoll von der Schwellenoberfläche entfernt war, in einer Ebene (B), in der halben Entfernung zwischen Schwellenoberfläche und Schwellenmitte und in einer Ebene (C), die durch die Schwellenmitte parallel zur Schwellenoberseite ging. In diesen Ebenen entnahm man die Proben in Entfernung von 1 Zoll, 1, 2 und 3 englischen Fuß vom Schwellenende. Sherefesse bildet in seinen Tabellen für jede Schwellenhälfte die Summen und Mittelwerte des Zinkgehaltes in den drei Ebenen und kommt daraus zu dem oben angeführten Schlusse. Aber die genaue Überlegung lehrt, daß die Bildung dieser Werte kein richtiges Bild der Zinkchloridverteilung geben kann. Das Bild gestaltet sich ganz anders, wenn man die Versuchsergebnisse graphisch aufträgt und hieraus Schlüsse zieht. Es darf nicht erwartet werden, daß alle zusammengehörigen Daten gleich gut verwendbar sein werden. Jeder Holzstamm, sei er noch so gut ausgewählt, zeigt in seinem anatomischen Aufbau mancherlei Unregelmäßigkeiten, die dann gewisse Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der Tränkungsflüssigkeit bedingen. Deshalb kann auch nicht erwartet werden, daß jede Schwellenhälfte hinsichtlich ihrer Imprägnierung das genaue Spiegelbild der zugehörigen zweiten Hälfte liefern wird. Es finden sich aber genügend zahlreiche Angaben, aus denen sich die wirkliche Verteilung des Zinkchlorids zweifellos ableiten läßt. Ich habe in Abb. 1 die Verhältnisse für die untersuchten Hemlock-Schwellen graphisch dargestellt. Der Koordinaten-Nullpunkt liegt am äußeren Schwellenende, die Abszissen entsprechen daher den Entfernung vom Schwellenende gerechnet. (Der Einfachheit halber habe ich die englischen Maßangaben beibehalten.) Als Ordinaten werden die Mengen an trockenem Zinkchlorid in der angegebenen Ebene und Entfernung, ausgedrückt in englischen Pfund, für einen Kubikfuß Holz aufgetragen.

Die Schaulinie A stellt die Verhältnisse in der Ebene A einer Schwellenhälfte gleich nach der Tränkung dar. Schon in der Entfernung von 1 Fuß vom Ende ist der Zinkchloridgehalt Null. In einer anderen Schwellenhälfte ist in dieser Entfernung in der gleichen Ebene nur ein sehr geringer Gehalt an Zinksalz festzustellen (s. Linie A'). Auch in der Ebene C des ersten Schwellenstückes ist in der Entfernung von 1 Fuß kein Zinkchlorid mehr nachweisbar, sonach ist auch hier die Tränkflüssig-

keit nicht mehr soweit vorgedrungen. In einem anderen Schwellenstück ist die Salzlösung in der Ebene C in ganz geringer Menge etwas weiter vorgedrungen (s. Linie C'). Diese Linien zeigen, daß das Holz der Schierlingstanne zu den schwer durchtränkbaren gehört.

Sehen wir nun nach, welche Menge von Zinkchlorid nach Ablauf von 3½ Monaten in der A-Ebene vorhanden ist, so zeigt uns die Linie A3½ die zugehörige Verteilung. Das Zinksalz hat sich in der Schwelle über die Länge von 3 Fuß verteilt, der Linie A' entspricht nun die Linie A'3½; sie gibt den Gehalt an Zinkchlorid nach 4½ Monaten wieder. Hier ist die Zinksalzmenge in der Entfernung von einem Fuß noch kleiner geworden. In einem Teile des 2. und 3. Fußes findet sich nun mehr Zinksalz vor als nach 3½ Monaten. Ganz ähnlich erstrecken sich die Linien C3½ und C'3½, die analog bezeichnet sind, über die Länge von 3 Fuß.

Was bedeutet nun die aus dem Bilde ersichtliche tiefgreifende Umgestaltung der Schaulinien? Sie zeigt uns, daß auch während der bloßen Lagerung der Schwellen eine sehr erhebliche Ver-

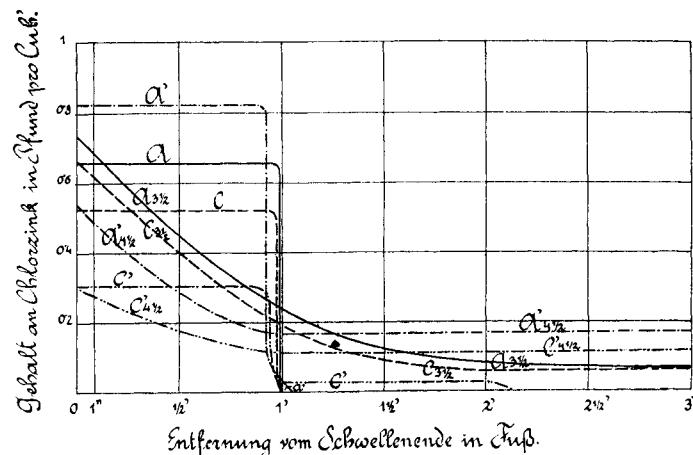


Abb. 1.
Verteilung des Zinkchlorids in Schwellen aus der Schierlingstanne.

schiebung der Zinklösung vor sich gegangen ist. Letztere ist sehr merklich gegen die Schwellenmitte vorgedrungen, früher nicht getränkt gewesene Holzschichten sind jetzt imprägniert. Es hat eine deutliche Diffusion der Zinklösung stattgefunden. Etwas Feuchtigkeit enthalten auch die anfangs nicht von der Imprägnierlösung durchtränkten Teile der Schwelle; das in ihrem ersten Abschnitte in großem Maße vorhandene Zinksalz diffundiert allmählich in die benachbarten Schichten, auch wird sich ein Teil der Zinklösung vom Schwellenende durch Kapillaritätswirkung gegen die Mitte zu gezogen haben.

Die Linien AA' bieten noch in anderer Hinsicht Interesse. Sie zeigen, daß die Durchtränkung der Hölzer der Hauptsache nach in der Längsrichtung des Stammes erfolgt, hierbei also die natürlichen Leitungsbahnen des Stammes zur Weiterleitung dienen. Wir sehen aus der Abbildung, daß sich in der Ebene A, obwohl sie nur 1 Zoll von der Schwellenoberfläche entfernt liegt, daher verhältnismäßig leicht von der diese Oberfläche bespülenden Flüssigkeit hätte erreicht werden können, vom ersten bis dritten Fuß gar kein Chlorzink mehr nachweisen ließ. Wenn auf der Linie C' etwas Chlorzink bis über den zweiten Fuß vorgedrungen ist, konnte dies nur infolge der besonderen Durchlässigkeit des Holzes in jenen Schichten der Längsrichtung nach geschehen.

Durch den Überdruck im Kessel ist die Flüssigkeit in die Schwelle etwa 1 Fuß eingepreßt worden, wegen der schweren Durchtränkbarkeit ist der Zinkchloridgehalt bis dorthin ziemlich gleich hoch geblieben.

Wesentlich anders sieht das spätere Tränkbild aus. Was mit dem Gewaltmittel des Überdruckes in der verhältnismäßig kurzen Zeit seiner Wirkung nicht erreicht werden konnte, ist dann ohne weiteres Zutun im Laufe etwas längerer Zeit von selbst eingetreten. Auch die Diffusion ist vornehmlich in der Längsrichtung vor sich gegangen. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß bei der monatelangen Lagerung nicht nur keine Flüssigkeit zur Erhöhung der Diffusion und des Vordringens des Tränkungsmittels zugeführt wurde, sondern daß die Schwellen im Gegenteil durch die lange Lagerung Flüssigkeit verloren, indem sie austrockneten.

Die ähnlich durchgeführte Untersuchung der Lärchenschwellen ergab ein etwas anderes Bild nach der Tränkung. Diese Schwellen erwiesen sich als leicht durchtränkbar, was ohne weiteres begreiflich wird, wenn man sich erinnert, daß Lärchenholz

einen leichter imprägnierbaren Splint aufweist. Dies spiegelt sich in den Schaulinien der Abb. 2 deutlich

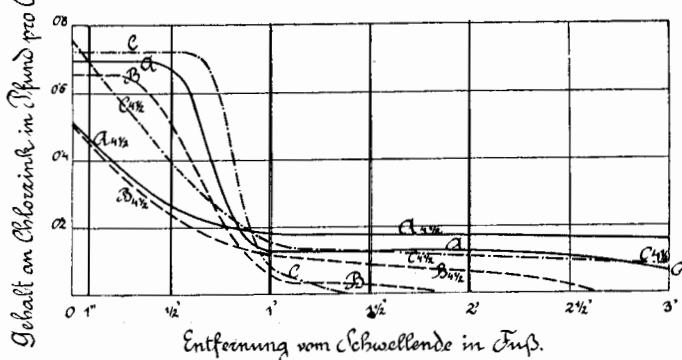


Abb. 2.

Verteilung des Zinkchlorids in Schwellen aus der amer. Lärche.

wieder. Hier ist die Zinkchloridlösung gleich bei der Tränkung bis zum zweiten und dritten Fuß in der Schwelle vorgedrungen.

Die Linie A entspricht der Verteilung des Zinksalzes in der A-Ebene unmittelbar nach der Tränkung, die Linie A $4\frac{1}{2}$ der nach $4\frac{1}{2}$ monatiger Schwellenlagerung. Im Anfang des ersten Fußabschnittes hat sich der Zinkchloridgehalt durch die Lagerung im Vergleich zum Anfangswerte vermindert, in weiterer Entfernung vom Schwellenende ist er größer geworden als früher. Es hat auch hier während

der Lagerung ein Ausgleich, eine Weiterverbreitung des Zinksalzes durch Diffusion stattgefunden. Ganz ähnlich sehen wir an den Linienpaaren B und B $4\frac{1}{2}$, wie auch C und C $4\frac{1}{2}$, wie der Chloridgehalt im ersten Fuß herabsinkt, um sich in größter Entfernung über die ursprüngliche Höhe zu erheben. Da auch hier keine spätere Zufuhr von Zinkchlorid von außen her stattfand und kein weiterer Überdruck eintreten konnte, zeigen auch diese Linien unzweifelhaft, daß die Ursache dieser Stoffverschiebungen nur in Kapillaritätserscheinungen und in der Diffusion liegen kann.

Diese Versuche lehren uns, daß das Tränkbild, das man unmittelbar nach der Imprägnierung erhält, durchaus nicht mit dem identisch ist, das nach längerer Zeit der Lagerung (oder falls der Einbau der Hölzer etwa bald nach der Tränkung erfolgte, im eingebauten Holze) wahrgenommen werden kann.

Will man ein richtiges Bild der Stoffverteilung in Hölzern, die mit wasserlöslichen Mitteln getränkt worden waren, erhalten, so darf man die Hölzer erst nach mehreren Monaten untersuchen.

Die Tatsache, daß eine Ausbreitung von wasserlöslichen Imprägnierungsstoffen im Holze durch Diffusion erfolgen kann, ist von Wichtigkeit für das neue Holzimprägnierungsverfahren der Cobra-Holzimprägnier-Gesellschaft in Bad Kissingen. Bei diesem Verfahren³⁾ werden die Imprägnierungsstoffe nicht in Form von Lösungen dem Holze einverlebt, sondern als Pasten, die mit Wasser angemacht werden. Die Cobramprägnierung eignet sich vor allem für hölzerne Leitungsmasten, bei denen man den Holzschutz auf eine etwa 1.1 m breite Zone an der Grenze vom Erdboden und Luft beschränken kann. Der in den Erdboden gestellte Mast, der entweder grün oder lufttrocken der Cobramprägnierung unterworfen werden kann, wird von außen her durch die Bodenfeuchtigkeit und zufließende Tagwässer ständig durchfeuchtet, überdies ist ja ein kleinerer oder größerer Wassergehalt schon von früher vorhanden. Die in die Imprägnierschlitzte eingeführten wasserlöslichen Pilzgifte werden nach und nach gelöst und breiten sich durch Diffusion immer mehr aus und bilden endlich eine geschlossene Imprägnierzone, die die Fäulnis des Holzes erfolgreich abhält.

Die oben bearbeiteten Daten der Untersuchungen von Sherefesse sind ein Beweis für das Auftreten solcher Diffusionserscheinungen in imprägnierten Hölzern. [A. 355.]

³⁾ R. Nowotny, „Über Erfahrungen bei der Holzimprägnierung nach dem Cobraverfahren“, Ztschr. angew. Chem. 13 [1926].

Weiterer Beitrag zur Flußwasserkontrolle.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Hygienisches Institut, Bremen.

(Eingeg. am 1. April 1927.)

Es ist wiederholt die Frage aufgeworfen worden, ob Magnesiumchlorid, wenn es in größerer Menge in die Flüsse abgeleitet wird, wie dies seitens der Kaliindustrie geschieht, im Flusse verbleibt oder daraus, wenigstens zum Teil, wieder verschwindet. Von den organischen Auswurfstoffen wissen wir, daß sie durch biologische Vorgänge zerstört bzw. in ihre einfacheren Bestandteile zerlegt werden. Magnesiumchlorid als anorganisches Salz kann natürlich nicht auf diese Weise abgebaut werden. Eine Frage ist jedoch, inwieweit durch die Entwicklung von Flora und Fauna im Flusse Magnesium gebunden wird. Ferner ist damit zu rechnen, daß

chemische Umsetzungen zwischen Magnesiumchlorid und anderen Salzen im Flusse vor sich gehen. Selbstverständlich kommen nur solche Umsetzungen in Betracht, bei denen sich schwer lösliche oder unlösliche Magnesiumsalze bilden; deren Zahl ist aber unter den natürlichen Verhältnissen beschränkt. So dürfte z. B. eine Phosphatbildung, wenigstens in größerer Menge, ohne weiteres ausscheiden. Ebenso ist eine Hydroxydbildung kaum anzunehmen. Selbst die im Sommer z. B. im Weserwasser durch biologische Vorgänge bedingte regelmäßig auftretende schwach alkalische Reaktion, etwa bis $P_H = 8,7$, dürfte zu einer nennenswerten Abscheidung von Magne-