

führten Untersuchung festgestellt worden sind, können wohl nur so gedeutet werden, daß der Schwefel in diesen Stoffen durch Valenzkräfte am Kohlenstoff gebunden ist. Die Annahme einer Adsorption oder einer festen Lösung wäre nicht mit den Versuchen in Übereinstimmung zu bringen. Man hat es also mit einem festen Kohlenstoffsulfid zu tun oder wahrscheinlicher mit einem Gemisch von Kohlenstoff und einem Sulfid. Da es auf keine Weise gelungen ist, eine bestimmte Verbindung abzuscheiden, läßt sich über die stöchiometrische Zusammensetzung eines derartigen Sulfids nichts aussagen.

Ich habe darauf mit Herrn E. J. van der Kam⁵⁾ versucht, derartige hitzebeständige Kohlensulfide auf anderem Wege darzustellen. Dabei hat uns eine Untersuchung von Ciusa⁶⁾ als Ausgangspunkt gedient. Dieser Forscher hat durch Erhitzen von Tetra-jod-thiophen auf beginnende Rotglut die Jodatome abgespalten und eine graphithähnliche Substanz erhalten, die er als Thiophengraphit bezeichnet, und deren Zusammensetzung durch die Formel C₄S ausgedrückt werden soll. Allerdings zeigte die einzige von Ciusa angeführte Analyse nur 37,6% S und 54,7% C (Berechnet 40% S und 60% C).

Es ist uns nicht gelungen, bei der Zersetzung des Tetrajodthiophens nach Ciusa's Angaben eine Substanz der angenäherten Zusammensetzung C₄S zu erhalten, da schon bei 450° Schwefel abgespalten wird. Trotzdem die Versuchsbedingungen manigfach variiert wurden, enthielten unsere Präparate immer viel weniger als 40% Schwefel und außerdem noch kleine Mengen Jod.

Die Untersuchung unserer etwa 30% Schefel enthaltenden Substanzen hat aber doch interessante Aufschlüsse gegeben. Diese Stoffe haben bei 500° eine merkliche Schwefeldampfspannung. Mit einem Quarzfedermanometer wurde der Schwefeldampfdruck zu etwa 4 cm Quecksilber bestimmt. Eine genaue Messung war wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht möglich.

Wird dieses Kohlenstoffsulfidpräparat auf 600° im Hochvakuum (etwa 10⁻⁶ cm; gute Diffusions-Quecksilberpumpe) erhitzt, dann wird nur etwa 10% des gebundenen Schwefels abgespalten, nach dem Erhitzen auf 800° ist noch die Hälfte des ursprünglich anwesenden Schwefels vorhanden. Bei diesen Versuchen wird der größte Teil des Schwefels als solcher abgespalten. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage findet man nur sehr geringe Mengen Schwefelkohlenstoff. Schließlich resultieren nach sechsstündigem Erhitzen auf 1000° im Hochvakuum kohlenstoffähnliche Substanzen, welche in zwei Versuchsreihen 4,8 und 5,2% Schwefel (und eine Spur Jod) enthielten. Der Schwefelgehalt von etwa 5% läßt sich durch längeres Erhitzen auf 1000° C. im Hochvakuum nicht wesentlich verringern.

Dieses Kohlenstoffsulfid-Präparat hat also bei 1000° C. einen verschwindend kleinen Schwefeldampfdruck (weniger als 10⁻⁶ cm). Auch diese Substanz wird

⁵⁾ Noch nicht publiziert.

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 384 [1925].

aber von Wasserstoffgas bei 600° angegriffen, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

Es ist interessant, daß sich ein sehr ähnliches Produkt durch Erhitzen einer bestimmten Sorte amorphen Kohlenstoffs mit elementarem Schwefel herstellen läßt. Wir haben vergleichende Versuche angestellt, wobei verschiedene Sorten Kohlenstoff längere Zeit mit Schwefel auf 600°C erhitzt wurden. Dabei zeigte sich folgendes: Die Menge des vom Kohlenstoff gebundenen, durch Lösungsmittel nicht extrahierbaren Schwefels wird wesentlich durch die Art des Kohlenstoffpräparates bedingt.

Amorpher Kohlenstoff, welcher durch andauerndes Erhitzen von Zuckerkohle auf 1000° im Vakuum hergestellt worden war, bindet, wie schon im Anfang gesagt, bei 600° etwa 20—25% Schwefel. Aktivierter Kohlenstoff (hergestellt durch teilweise Oxydation von Zuckerkohle mit Luft bei 900—1000° nach Bartell und Miller) bindet bei 600° nur etwa 9,7% Schwefel, und fein gepulverter Achesongraphit nur etwa 1%.

Der am aktivierten Kohlenstoff gebundene Schwefel ist nicht, wie man vielleicht meinen könnte, in der Hauptsache durch Adsorptionskräfte gebunden. Denn es zeigte sich, daß der Schwefel in den Präparaten aus aktiviertem Kohlenstoff beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoffstrom viel weniger leicht abgespalten wird, als der Schwefel in den Präparaten aus nicht aktiviertem Kohlenstoff.

Aus den Präparaten aus aktiviertem Kohlenstoff mit etwa 10% Schwefel entsteht durch Erhitzen im Hochvakuum auf 1000° eine Substanz mit 4,5 bis 4,6% Schwefel; also annähernd denselben Schwefelgehalt, wie ihn das Produkt hatte, das aus dem „Thiophen-Graphit“ von Ciusa erhalten wurde. Auch das Verhalten gegenüber Wasserstoff ist dasselbe für Präparate, welche auf diesen verschiedenen Wegen dargestellt worden sind, wie daraus hervorgeht, daß beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter vergleichbaren Bedingungen dieselben Mengen Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Das ist eine Andeutung dafür, daß in beiden Präparaten der Schwefel auf gleichartige Weise gebunden ist.

Anderseits spaltet eine schwefelhaltige Kohle von denselben Schwefelgehalt, welche aber aus nicht aktiviertem Kohlenstoff dargestellt wurde, unter denselben Bedingungen im Wasserstoffstrom erhitzt, die doppelte Menge Schwefelwasserstoff ab.

Zusammenfassend kann man also sagen: Schwefel kann mit Kohlenstoff ein festes Kohlenstoffsulfid bilden, das gegen hohe Temperaturen sehr beständig ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Substanz läßt sich aus den Versuchen nicht ableiten.

Ausgehend von amorphem oder aktiviertem Kohlenstoff oder von Tetrajodthiophen erhält man schließlich denselben oder wenigstens sehr ähnlichen Kohlenstoffsulfid-Präparate. Auch sind geschwefelte Kohlen von wechselndem Schwefelgehalt hergestellt worden, worin der Schwefel mehr oder weniger fest, aber sicher durch Valenzkräfte gebunden ist. Stöchiometrische Beziehungen treten bis jetzt dabei nicht zutage. [A. 88.]

Die Bedeutung des Sublimats als Holzimprägnationsmittel.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. FRIEDRICH MOLL.

(Eingeeg. 4. Januar 1927.)

Gegen die Anwendung des Quecksilbersublates zum Holzschutz, auf welche sich seit hundert Jahren eine reiche Industrie in Deutschland aufgebaut hat, werden von Zeit zu Zeit verschiedene Einwände erhoben. Der Einwand, daß die Imprägnierung meist ohne Druck

erfolgt, ist für den Wert nicht ausschlaggebend. Bei Stoffen mit schwacher spezifischer Wirksamkeit, wie Chlorzink, Kupfervitriol, ist tatsächlich möglichst vollständige Durchtränkung des Holzes notwendig. Bei hochwirksamen Stoffen wie Sublimat genügt erfahrungs-

gemäß zur Erzielung eines gleichen wirtschaftlichen Effektes eine mehr äußere Schutzschicht. Es wird natürlich vorausgesetzt, daß in allen Fällen gleiche Holzart vorliegt, also etwa Kiefer oder Fichte.

Wenn die Technik eine Druckimprägnierung mit Sublimat verlangt, so ist selbstverständlich diese z. B. im Zylinder aus Beton oder Holz auch ohne weiteres durchzuführen.

Die Gleichmäßigkeit der Durchtränkung hängt jedoch weniger von den technischen Verfahren und vom Schutzstoff als von den Eigenheiten des Holzes ab. Tatsächlich zeigt die Erfahrung, daß das Verfahren der Kyanisierung der Imprägnierung unter Druck mit etwa 60 kg Teeröl auf den Kubikmeter, eingeschlossen Amortisation, Verzinsung und die gesamten Nebenkosten, gegenwärtig wirtschaftlich fast gleich steht. Die Wirtschaftlichkeit ist aber für die Beurteilung des Wertes in erster Linie maßgebend, d. h. das Verhältnis der gesamten aufzuwendenden Kosten zu dem erzielten durch die Verlängerung der Lebensdauer dargestellten Effekt. Diese Verlängerung hängt von dem „Schutzwert“ des Verfahrens, nicht aber, wie mitunter irrtümlich angenommen wird, von einem theoretisch sogenannten „mycociden Wert“ ab. Der „Schutzwert“ setzt sich aus verschiedenen Elementen zusammen, z. B. dem reinen mycociden Wert gegen die verschiedensten holzzerstörenden Pilze, der einhüllenden Wirkung (welche z. B. bei Ölen sehr stark mitwirkt), der Stabilität der Schutzstoffe bzw. der in ihnen enthaltenen schützend wirkenden Komponenten u. a. Eine Statistik über im Gebrauch befindliche imprägnierte Hölzer gibt demnach nie einen Vergleich über den mycociden Wert, sondern stets über die Gesamtheit der die Schutzwirkung bedingenden Wirkungen, und auch diese nur selten genau. Man darf den Wert rein statistischer Ergebnisse also nicht überschätzen, sondern muß stets die praktische Beobachtung heranziehen. Wo, wie bei der Kyanisierung, 80jährige praktische Erfahrung vorliegt, ist diese viel wichtiger, wie jede Statistik. Es ist ja so gut wie gar nicht möglich, aus den Statistiken etwa über den Abfall von Telegraphenstangen die Konservierungswirkung durch Imprägnierung herauszusondern und alle anderen auf die Dauer einwirkenden Einflüsse zu eliminieren.

Noch enger begrenzt ist der Wert von Laboratoriumsversuchen für Holzschutzverfahren. Jeder solche Versuch arbeitet unter künstlichen Bedingungen und ist zeitlich abgekürzt. Daher ist es völlig unmöglich, die Gesamtheit der in der Praxis einwirkenden Faktoren zu berücksichtigen. Auch haben wir nicht etwa, wie die oft zu findende Gegenüberstellung Schimmelpilze — holzzerstörende Pilze Glauben machen könnte, mit zwei so einfachen Gegensätzen zu tun. Jede Pilzart ist vielmehr als Individuum zu werten. Sie muß es, weil in der Praxis reine Infektionen so gut wie nie vorkommen, weil wir stets Mischinfektionen haben und stets unsere Schutzmaßregeln auf die Gesamtheit der Gegner einstellen müssen. Nur für eine ganz allgemeine Information genügt Penicillium, da dieses erfahrungsgemäß die größte Widerstandsfähigkeit gegen die meisten chemischen Verbindungen hat und am unabhängigsten von Temperatur und sonstigen Einflüssen ist. Allerdings darf nie übersehen werden, daß auch die Reihenfolge der Wirksamkeit verschiedener Stoffe sich von Pilz zu Pilz vollständig anders gestalten kann. Nicht einmal die sogenannten holzzerstörenden Pilze haben gleiche Reihenfolge, sondern wir können Unterschiede von 1 : 100 in der Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene

Stoffe feststellen. Weiter sind verschiedene Stämme derselben Art auch verschieden resistent. Die Möglichkeit der Gewöhnung an Gifte ist verschieden groß, z. B. ließ sich die tödliche Dosis von Natriumfluorid gegen Hefe von 17 auf 100 für 10 000 steigern. Die Ergebnisse von Laboratoriumsprüfungen haben also nur intrapolar einigermaßen Gültigkeit, d. h. nur unter den Bedingungen des Versuches selbst rücksichtlich Temperatur, Feuchtigkeit, Beleuchtung, Nährboden, Luftbeschaffenheit und, nicht zu vergessen, Zeit.

Es ist mithin unmöglich, von einer Kultur unmittelbar auf die Praxis zu schließen. Nur jemand, welcher jahrelang in der Praxis selbst steht, ist in der Lage, solche Laboratoriumsversuche als Mittel zur allgemeinen Orientierung über einige eng begrenzte Spezialfragen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit richtig auszuwerten. Auch die von Malenkowic (Holzkonservierung, Seite 240) angegebene und später von anderen weiterentwickelte Versuchsanordnung vermag nicht den allgemeinen Fehler künstlicher Kulturen zu beseitigen. Stets wird die Zeit abgekürzt, stets wird mit Reinkulturen gearbeitet, und stets werden die Pilze auf künstlichem Nährboden gezüchtet. Tuberculat hat schon vor Jahren gezeigt, daß insbesondere bei Merulius auf Gelatine und Agar-Agar ganz typische Zellentartungen zu beobachten sind. Ist aber der Pilz krank, so kann seine Wirkung, auch wenn sie sowohl auf rohem wie auf imprägniertem Holze erprobt ist, nie als unbedingte Vergleichsunterlage für einen natürlich gewachsenen Pilz dienen. Viele Abweichungen von den allgemein bekannten Angaben über Schutzwirkung in den Veröffentlichungen neuerer Autoren erklären sich unschwer durch nicht genügende Berücksichtigung dieser und ähnlicher Tatsachen. So ist z. B. in jüngster Zeit dem Fluor-natrium eine fast dem Sublimat gleiche Desinfektionskraft zugeschrieben, während man bisher mit einem Wirkungsverhältnis von etwa 1 : 4 bis 1 : 5 rechnete. Dieses Verhältnis ist auch durch die im großen ausgeführten Imprägnierungen der österreichischen Telegraphenverwaltung nach jeder Richtung hin bestätigt worden. Ähnliche Differenzen finden sich in den neueren Angaben über die Giftwirkung des Dinitrophenols. Möglicherweise sind da gewisse chemische Vorgänge nicht genügend berücksichtigt worden. Dinitrophenolverbindungen werden durch das Wasserstoff-Ion saurer Nährböden gespalten und an Stelle von Dinitrophenol-Natrium, Dinitrophenol-Anilin usw. ist dann in ihnen das sehr viel wirksamere freie Dinitrophenol vorhanden. Weiter ist es möglich, daß Gifte, welche durch das Plasma der Pflanzen aufgenommen sind, aus ihrer Adsorption im Plasma durch Metall-Ionen verdrängt werden, und dadurch eine sogenannte Entgiftung vorgenommen wird, die in solchen Fällen eine scheinbare Wirkungslosigkeit des in reinem Zustand hoch wirksamen Schutzstoffes vortäuschen kann.

Als weitere Beispiele, wie wenig man zahlenmäßig Laboratoriumsversuche auf die Praxis übertragen kann, führe ich Chlorzink und Kupfervitriol an. In Laboratoriumsversuchen haben wir etwa folgendes Verhältnis der Giftwirkung gefunden:

Sublimat 100 (Malenkowic).	Andere geben an
Chlorzink 4	HgCl ₂ 100
Kupfervitriol 3	CuSO ₄ 10—25
	ZnCl ₂ 6—20.

Nun gibt 1 kg Sublimat kiefern Telegraphenstangen etwa 17 Jahre Dauer. Annähernd dieselbe Dauer wird mit 8 kg Kupfervitriol erzielt. 8 kg Zinkchlorid haben

etwa 13 Jahre gegeben. Beziiglich der Giftwirkung würden sich daraus folgende Verhältnisse geben:

Sublimat	100
Kupfervitriol	12,5
Chlorzink	4,5.

In jüngster Zeit hat man dem Arsen starke Aufmerksamkeit gewidmet. Die Urteile der Praxis über die Giftwirkung schwanken, und es muß abgewartet werden, wie sich die in neuerer Zeit mit arsenhaltigen Mitteln getränkten Hölzer bewähren werden.

Gegen Arsenik wird häufig der Einwand erhoben, daß durch gewisse Schimmelpilze, z. B. *Penicillium brevicaule*, Arsenwasserstoff erzeugt wird. Die Tatsache ist zweifellos; die Imprägnierungstechnik muß ihr Rechnung tragen, z. B. durch Zusatz von anderen Stoffen, die als Schutzstoffe gegen jede Art Pilzbildung unzweifelhafte Wirkung haben.

Für die Anwendung eines Imprägnierungsverfahrens kann niemals eine einzelne vorteilhafte oder nachteilige Eigenschaft allein maßgebend sein, wenn diese nicht etwa ungewöhnlich hervorsticht. Wenn nicht das Sublimat eine ganze Reihe guter Eigenschaften als Holzimprägnierungsmittel besäße, so würde z. B. seine Adsorption durch die Zellfaser allein wohl nie ein Grund gewesen sein, daß es sich für 100 Jahre und mehr in unumschränkter Gunst gehalten hat. Natürlich sind dem Verfahren der Imprägnierung mit Sublimat auch Grenzen gesetzt, und Aufgabe des Praktikers ist es, diese zu erkennen und zu berücksichtigen. So ist man z. B. von der Anwendung des Verfahrens für Eisenbahnschwellen abgekommen, da hier die Stärke der geschützten Schichten wesentliche Bedeutung hat. Daß Sublimat im Hausbau wenig benutzt wird, hat jedoch seinen Grund ganz woanders, nämlich darin, daß in Häusern bis jetzt überhaupt so gut wie nie imprägniertes Holz verwandt wird. In den Fällen aber, wo es geschehen ist, ist auch nie nur die geringste Unzuträglichkeit entstanden. Vor längeren Jahren wurden zwei Holzschiffe vollständig aus kyanisiertem Holze gebaut; heute wird kyanisiertes Holz in beträchtlichen Mengen für landwirtschaftliche Gebäude, Gurkentreibereien, Gewächshäuser u. dgl. benutzt; ein namhaftes Mitglied des Vereins deutscher Chemiker und ich selbst haben seit Jahren Sublimat zur Bekämpfung des Hausschwammes benutzt.

Selbstverständlich wird man Sublimat nicht etwa allgemein als Schwammschutzmittel freigeben, da ja Schwamarbeiten erfahrungsgemäß durch Maurer, Zimmerleute und alle möglichen Leute, die im Sinne der Giftgesetzgebung nicht als zuverlässig anzusehen sind, ausgeführt werden. Gegen Carbolineum besteht dieses Bedenken weniger, da dasselbe wegen seines unangenehmen Geruches kaum verwechselt werden kann. Andererseits ist auch Fluornatrium, dessen Giftigkeit häufig unterschätzt wird, seit einiger Zeit auf die Giftliste gesetzt worden. Diese Einwände gelten aber nur in bezug auf die Arbeit mit den Stoffen selbst. Dagegen ist unbedingt daran festzuhalten, daß imprägniertes Holz, ganz gleichgültig, ob es sich um Fluornatrium, Sublimat oder andere Verbindungen handelt, als ungefährlich anzusehen ist. Ein gleiches gilt von Arsenik, wenn es mit einem der vorgenannten Stoffen gemischt ist.

Über die Aufnahme des Sublimates durch Fasern werden in der Literatur sehr verschiedene Werte angegeben. Die Unterschiede in den Ziffern verschiedener Untersucher (z. B. Nowotny und Bub) röhren wohl daher, daß die Salzaufnahme auf den Kubikinhalt, anstatt, wie es richtiger wäre, auf die Oberfläche des ge-

tränkten Holzes, bezogen wurde. So fand ich beispielsweise, daß aus einer 0,66%igen Sublimatlösung Telegraphenstangen von rund 20 cm Durchmesser auf den Kubikmeter 1 kg aufnahmen bei einer Flüssigkeitsaufnahme von 70 bis 100 Litern. Das entspricht einer normalen Aufnahme von 0,5 kg bis 0,67 kg und einer Überaufnahme von 0,5 kg bis 0,83 kg, d. h. einer Überaufnahme von 50—100%. Für Weinbergspfähle mit einem mittleren Durchmesser von 5—7 cm betrug die Aufnahme aus einer gleichstarken Lösung pro cbm 2—2,5 kg Sublimat. Das Verhältnis der Überaufnahme war das gleiche wie im ersten Falle. Weiter konnte aus den Beobachtungen, die an Tausenden von Kubikmetern Holz gemacht wurden, festgestellt werden, daß die Aufnahme an Salz nicht in einem konstanten Verhältnis zur Konzentration steht. Bei einer Sublimatlösung von 0,2% betrug die Sublimataufnahme 0,4 kg, bei 0,667% 1 kg, d. h. das Verhältnis verringerte sich bei stärkerer Konzentration. Es ist dieses im übrigen auch vollständig naheliegend; denn je mehr wir uns der Sättigung der Lösung nähern, desto mehr nähern wir uns auch gleichzeitig der Aufnahmefähigkeit der Faser. Die Faser kann aber nicht über eine bestimmte Menge hinaus aufnehmen. Die Veröffentlichung genauer Beobachtungsreihen hierüber behalte ich mir vor.

Die Deutung der Bindung des Sublimates an die Faser ist bereits seit langer Zeit u. a. von Malenkowic, Moll und Nowotny als Adsorption angesprochen. Moll hat im späteren sich mehr der Auffassung einer kolloidalen Einlagerung zugeneigt. Mikrochemische Untersuchungen zeigen, daß das Sublimat teils an der Oberfläche der Zellmembranen ausgeschieden ist, teils aber in dieser selbst eingelagert ist. Diese schwere Auswaschbarkeit wird in der Praxis meist mit dem chemisch allerdings wohl nicht ganz zutreffenden Ausdruck „fixieren“ bezeichnet. In Hölzern, die in unser Laboratorium zur Untersuchung kamen, konnten nach etwa 20jährigem Stehen in der Leitung bei Chlorzink vielleicht 40—50%, bei Sublimat noch 80—90% der diesbezüglichen Menge nachgewiesen werden.

Wie wirken nun Zusätze zum Sublimat? Nach D. R. P. 290 186 wird dem Sublimat beim Imprägnieren von Holz Fluornatrium zugesetzt. Ob die Begründung für das Patent richtig ist, hat, nachdem dasselbe einmal rechtsgültig geworden ist, keine Bedeutung mehr. Daß die von Bub in der Patentschrift aufgestellte Behauptung, es bestehe eine Komplexverbindung zwischen NaF und $HgCl_2$, auf unrichtiger Beobachtung beruht, ist bereits im Jahre 1920 von Moll festgestellt worden, folgt im übrigen auch aus dem Massenwirkungsgesetz. Wir haben mit Sublimatlösungen von 0,1—1,0% gearbeitet und ihnen äquimolekulare Mengen von Natriumfluorid, Natriumchlorid und anderen Salzen zugesetzt und dabei festgestellt, daß die „Fixierung“ bzw. die Überaufnahme an Sublimat durch Natriumchlorid zwar sehr beträchtlich heruntergesetzt, aber nicht beseitigt wurde, daß dagegen Natriumfluorid darauf überhaupt keinen Einfluß ausübte. Ich führe aus einer Untersuchung von Karl A. Hofmann¹⁾ folgende Ausführungen an:

Über das Verhalten von Natriumfluorid gegen Sublimatlösungen wurden sehr ausführliche Versuche im hiesigen Laboratorium angestellt, aus denen folgt, daß gutes technisches Natriumfluorid (96% NaF neben 4% $NAHF_2$) die Sublimatlösung nach Löslichkeit, Fällbarkeit, elektrischem Leitvermögen und sonstigem Verhalten nur sehr wenig beeinflußt. Sublimat ist bekanntlich in wässriger Lösung größtenteils als unverändertes Quecksilberchlorid vorhanden und setzt sich infolge seiner geringen hydrolytischen und elektrolytischen Dissozia-

¹⁾ Bisher nicht gedruckt.

tion nur in sehr untergeordnetem Maße mit dem Natriumfluorid zu Quecksilberfluorid und Natriumchlorid um. Letzteres schützt bekannterweise das Quecksilberchlorid vor weiteren Veränderungen nach Maßgabe seiner Konzentration. Das Quecksilberfluorid aber ist leicht hydrolysierbar und neigt deshalb zur Fällung von Quecksilberoxyd oder basischen Quecksilbersalzen. Diese Neigung ist zu gering, als daß während des Imprägnierverfahrens, insbesondere nach dem Doppelverfahren von B u b, beachtenswerte Verluste eintreten, sie ist aber hinreichend, um im Holze das bereits eingedrungene Sublimat allmählich zu fixieren.

So geben die Lösungen der praktisch üblichen Konzentrationen von 1% Natriumfluorid und 0,66% Sublimat zunächst keinen Niederschlag, wohl aber bei wochenlangem Stehen allmählich eine Ausscheidung von basischen Quecksilbersalzen. Diese Ausscheidung wird durch Berührung mit den zu tränkenden Holzstücken nicht sichtbar befördert, sie wird aber sofort sehr deutlich, wenn man das Holz in feiner Verteilung wie z. B. als Sägemehl zu der Lösung setzt. Diese Abscheidung muß naturgemäß in den kapillaren Räumen des Holzes fortschreitend vor sich gehen, und so wird durch den Zusatz von Natriumfluorid zur Sublimatlösung zwar nicht die Imprägnierung mit dem Sublimat, nämlich das Eindringen dieses Salzes in das Holz behindert, wohl aber wird hierdurch die Ablagerung des Quecksilbersalzes in den Poren des Holzes beschleunigt und dadurch die Auswaschbarkeit des Sublates aus dem imprägnierten Holz alsbald zunehmend vermindert. Weiterhin wird das Sublimat von den Ligninstoffen des Holzes noch fester fixiert und hierauf hat das Natriumfluorid keinen schädigenden Einfluß, wie gleichfalls die Versuche ergaben.“ Soweit Hoffmann.

Es muß immer wieder bemerkt werden, daß Fluorverbindungen, im Gegensatz zu den anderen Halogenen keine Komplexverbindungen mit dem Sublimat eingehen. Die ziemlich häufigen Angaben über ungünstige Einwirkung von Zusätzen, wie z. B. über Zersetzen von Sublimat durch konzentrierte Kochsalzlösung (Vive und Budde in Zeitschrift des Militär- und Sanitätswesens) betreffen nie Fluorverbindungen.

Zwei Beobachtungen aus der Praxis: wir haben jahrelang in Räumen gewohnt, deren ganzes Holzwerk mit Sublimat behandelt worden ist, und nie hat auch nur einer der Bewohner die geringste Spur von Unbehagen gehabt. Wir haben die üblichen Versuchstiere monatelang in Ställen gehalten, welche mit kyanisiertem Holz hergerichtet waren. Es haben sich auch nicht die geringsten Spuren einer Quecksilbervergiftung gezeigt.

Zusammenfassung.

1. In der Reihenfolge der reinen Giftwirkung als Durchschnitt der Wirkung auf eine größere Anzahl holz-

zerstörender Pilze und als Durchschnitt praktischer Erfahrungen folgen sich die Schutzstoffe etwa folgendermaßen: 1. Sublimat, Dinitrophenol-Anilin bzw. Dinitrophenol-Natrium, 2. Kupervitriol, 3. Chlorzink.

2. Hinsichtlich der sogenannten Fixierung besteht annähernd dieselbe Reihenfolge.

3. Das Eindringen erfolgt annähernd in umgekehrter Reihenfolge wie die Fixierung.

4. Sublimat hat sowohl für die Imprägnierung von Leitungsmasten und Telegraphenstangen, wie von Bauholzern, landwirtschaftlichen Gebäuden u. dgl. seit 100 Jahren die allervorzüglichsten Ergebnisse gehabt.

5. Irgendwelche Unzuträglichkeiten sind im Verlaufe dieser ganzen 100 Jahre durch die Sublimatimprägnierung nicht vorgekommen.

6. Der Vorteil der Mischung von Fluornatrium und Sublimat besteht nach Hoffmann darin, daß das Verfahren der Holzimprägnierung mit Natriumfluorid neben Sublimat nicht wie reines Sublimat nur die Oberfläche, sondern auch die tiefer liegenden Teile des Holzes schützt, so daß nachträglich entstehende Risse weit weniger zu fürchten sind als beim reinen Kyaniserverfahren.

7. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Schutzwirkung einer solchen Mischung, vorausgesetzt, daß die entsprechenden Mengen aufgewandt worden sind, einer Imprägnierung mit einer reinen äquivalenten Sublimatmenge überlegen ist.

8. Bei der Fixierung des Sublates bilden sich nicht im wesentlichen Calomel, sondern Quecksilberoxychloride. Diese letzteren haben ebenfalls beträchtliche Schutzwirkung.

9. Als Maßstab für die Wirkung sind nicht theoretische Erwägungen bzw. die mit unzureichendem Material und Methode in künstlichen Kulturen erzielten Werte, sondern die seit 100 Jahren festliegenden praktischen Erfahrungen maßgebend. Diese zeigen, daß durch Kyanisierung die Gebrauchsduer der Hölzer in Gestalt von Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen etwa vervierfacht wird.

10. Organische Quecksilberverbindungen, wie sie mehrfach zum Holzschutz versucht worden sind, haben bisher nicht befriedigt, wahrscheinlich weil infolge ihres zu hohen Preises zu geringe Zufuhr genommen wurde.

11. Sublimat ist nach Dr. Schlauf auch heute noch eines der besten Konservierungsmittel. [A. 2.]

Die Haager Konferenz 1925.

Zur Revision der Pariser Übereinkunft von 1883 für gewerblichen Rechtsschutz.

Von Patentanwalt Dr. B. ALEXANDER-KATZ, Berlin-Görlitz.

(Eingeg. 19. Januar 1927.)

Konferenzen, welche der Durchsicht der Pariser Übereinkunft vom 20. März 1883 dienten, haben bisher in Rom 1886, in Madrid 1890, in Brüssel 1897/1900 und in Washington 1911 stattgefunden.

Die Wiederaufnahme der Arbeit an dem Ausbau der Übereinkunft nach dem Kriege fand lange Jahre unter dem Fortwirken der Kriegsstimmung Schwierigkeiten, und es war deshalb zu begrüßen, daß die holländische Regierung in Erfüllung der in Washington übernommenen Aufgabe, entsprechend dem Bedürfnis einer neuen Durchsicht des Verbandsvertrages die Revisionskonferenz 1925 im Haag¹⁾ einberufen hat. Es lag allgemein das Streben vor, den zwischenstaatlichen Rechtsschutz auf den Grundsätzen, welche den Verbundvertrag beherrschten, wieder aufzubauen und gleichzeitig auch die Erweiterung und Verstärkung anzubahnen.

Die französische Gruppe der Internationalen Vereinigung war die erste, die als solche die Arbeit für internationales gewerblichen Rechtsschutz wieder aufnahm.

Die deutsche Gruppe folgte ihr im Mai 1923 in Berlin. Die neu organisierte Schweizer Gruppe veranstaltete im Jahre 1925 in Zürich eine Tagung, an der Vertreter einer größeren Zahl von Ländergruppen teilnahmen. Dieser Zürcher Tagung lagen die Vorschläge zugrunde, welche die Regierung der Niederlande gemeinsam mit dem Berner Büro ausgearbeitet

¹⁾ Kurz vor dem Tode des auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes besonders bekannten Professors Österreich erschien sein eben vollendetes Buch über die Haager Konferenz 1925, an welcher er das Deutsche Reich zusammen mit drei Reichsbeamten vertrat.