

es, daß die Ionisation mit der Klopffestigkeit im Zusammenhang steht. Wir wollen jedoch heute noch nicht näher darauf eingehen.

Die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist so groß, daß sie bei unserer Versuchsanordnung nicht mehr exakt abgemessen werden konnte. Dagegen ergibt sich aus vorstehenden Tabellen eine deutliche Abhängigkeit der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit vom Prozentgehalt an Explosionsgas. Die entsprechenden Kurven sollen erst veröffentlicht werden, wenn mehr Material vorliegt.

Es ist versucht worden, die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Größe des Ausschlags durch Einschalten von Widerständen an Stelle der Explosionsbombe festzustellen. Dies ist uns aber nur gelungen im Bereich höherer Leitfähigkeit, als sie bei unseren Versuchen in Betracht kam. In diesem Bereich zeigte es sich, daß große Unterschiede der Leitfähigkeit nur wenig die Größe des Ausschlages beeinflussen. Es ist also wahrscheinlich, daß diese Beziehung verläuft, wie Abb. 13 angibt. Dies erklärt den geradlinigen Verlauf der meisten Kurven zu Beginn der Ionisation.

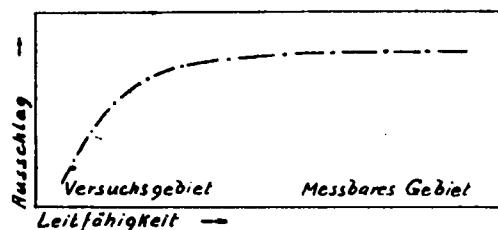


Abb. 13.

Weiterhin oblag uns die Aufgabe, einen Vergleich zwischen den einzelnen Explosionsdiagrammen anzustellen und die besonderen Eigenschaften der Explosionsstoffe zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Diagramme, um sie untereinander vergleichen zu

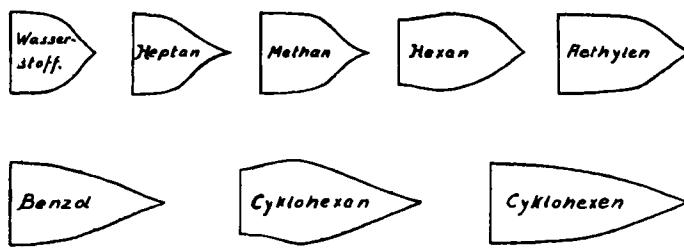


Abb. 14.

können, ausgemessen und in einem Einheitsmaß aufgetragen (s. Abb. 14). Hierbei entsprechen 5 mm

einer $\frac{1}{50}$ s. Als größte Amplitude wurden bei dieser Abbildung 10 mm angenommen. Bei den Diagrammen selbst beträgt diese Größe 13 bis 15 mm, je nach der Einstellung des Widerstandes w (s. Abb. 1).

Aus der Abb. 14, die die Explosionsdiagramme im mittleren Explosionsbereich zeigt, läßt sich zunächst die oben angegebene Reihe (steigende Ionisationszeit) ablesen. Außerdem können wir eine deutliche Verschiedenheit im Abklingen der Ionisation nach der Explosion feststellen. Wasserstoff und die aliphatischen Stoffe, Methan, Heptan, Hexan und Äthylen, besitzen eine verhältnismäßig kurze Diagrammspitze im Vergleich zu den aromatischen Stoffen Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen. Das Verschwinden der Ionen ist in dem ersten Falle viel rascher als im zweiten Fall. — Aus der Diagrammform, ihrer absoluten Länge und ihrem Amplitudenverlauf kann auf die Art des zur Verbrennung gelangten Gases geschlossen werden. Die Veränderung der Lage der Ringelektrode ruft zwar eine Änderung der Diagrammlage, aber keine merkbare Änderung seiner Form hervor. Dagegen ist bei Verwendung der nicht isolierten Kupferdrahtelektrode infolge Vergrößerung des wirklichen Ionisationsraumes ein länger dauernder Ausschlag, aber dieselbe Abklingungsform gefunden worden.

Wir betonen, daß die hier wiedergegebenen Daten lediglich im mittleren Explosionsbereich erhalten wurden, und daß sich an den Explosionsgrenzen andere Diagramme ergeben können. Auch der Explosionsmotor arbeitet bei ordnungsmäßigem Gange in dem von uns untersuchten Verbrennungsbereich. Zu weiteren Versuchen werden wir den Explosionsmotor verwenden.

7. Zusammenfassung.

Eine Apparatur zur Sichtbarmachung und photographischen Fixierung der Explosionsvorgänge wurde aufgebaut.

Mit dieser Apparatur wurden photographische Aufnahmen der Verbrennung von Mischungen von Luft mit Wasserstoff, Heptan, Methan, Hexan, Äthylen, Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen gemacht.

Auf diese Weise war es möglich, die Ionisationszeit und die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit der Gemische zu messen. Es wurde gefunden, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Ionisationszeit bei den verschiedenen Brennstoffen und deren Klopffestigkeit.

Die Diagramme haben wir auf ein vergleichbares Maß gebracht und die Unterschiede in Größe und Form diskutiert.

[A. 69.]

Über Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen.

Von Dr.-Ing. e. h. WOLMAN, Grubenholz-Imprägnierungs-G. m. b. H., Berlin, und Dr. PFLUG, Laboratorium für Holzkonservierung der Rüters-Werke A. G., Berlin.

(Eingeg. 20. Juni 1931.)

Die Anforderungen, welche an ein Holzkonservierungsmittel gestellt werden, richten sich nach dem jeweiligen Anwendungszweck. Die Suche nach geeigneten wasserlöslichen Mitteln von genügender fungizider Wirksamkeit, Beständigkeit und Korrosionsfreiheit, die gleichzeitig billig genug sind, um wirtschaftlich verwendbar zu sein, hat zu dem Ergebnis geführt, daß heute der Technik mehrere derartige Tränkstoffe zur Verfügung stehen, die unter den normalen Verhältnissen eines gemäßigten Klimas alle Forderungen erfüllen, die an ein gutes Imprägniermittel zu stellen sind. Unter anderen Verhältnissen, z. B. in tropischen Gebieten,

macht sich neben dem stärkeren Angriff des Holzes durch Insekten vor allem der Einfluß der unverhältnismäßig größeren Niederschlagsmengen auf die Gebrauchsduer des mit wasserlöslichen Salzen getränkten Holzes bemerkbar. Das imprägnierte Holz unterliegt in diesen Gebieten einer viel stärkeren Auslaugung seines Tränkstoffes durch Regen und Bodenfeuchtigkeit und erreicht in vielen Fällen nicht annähernd die durchschnittliche Gebrauchsduer, die es im gemäßigten Klima besitzt.

Die Auslaugbarkeit der bekannten Imprägniersalze Chlorzink und Fluornatrium durch Wasser aus dem da-

mit imprägnierten Holz läßt sich analytisch in einfacher Weise bestimmen. Kiefernsplintholz, das mit einer 2%igen Lösung eines dieser Salze vollgetränkt und dann lufttrocken gemacht worden war, wurde der erschöpfenden Auslaugung mit Wasser unterworfen, d. h. so lange ausgelaugt, bis die Waschwässer nur noch Spuren des Tränkstoffes enthielten. Die analytische Untersuchung der Waschwässer ergab, daß 93,5% des eingebrachten Fluornatriums und 93,4% des Chlorzinks aus dem Holz wieder ausgewaschen worden waren.

Diese Zahlen beweisen, daß man auch bei gut bewährten Imprägniersalzen mit Fehlschlägen rechnen muß, sobald die Auslaugung des imprägnierten Holzes erheblich über das normale Maß hinausgeht. Infogedessen haben sich gerade in letzter Zeit die Bemühungen darauf gerichtet, diese Schwäche der Salzimprägnierungsverfahren zu beheben.

Von deutschen Verfahren, die geeignet sein sollen, Holz mit schwerauslaubaren Konservierungsstoffen zu versehen, ist neuerdings vielfach das sogen. Fluralsil - Verfahren genannt worden, das auf einer Volltränkung des Holzes mit einer wässrigen Lösung von Zinksilicofluorid beruht. Dieser Stoff soll sich mit der Holzfaser irgendwie vereinigen und der Auslaugung mit Wasser widerstehen. Unsere Nachprüfung dieser Angaben, die wiederum auf dem Wege der erschöpfenden Auslaugung des getränkten Holzes und Analyse der Waschwässer vorgenommen wurde, ergab aber, daß rund 90% des eingebrachten Fluralsils wieder aus dem Holz entfernt worden waren.

Von ausländischen Verfahren haben wir das sogen. Z. M. A. - Verfahren des Amerikaners Curtin einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen. Dieses Verfahren beruht auf der Tränkung des Holzes mit einer schwach essigsauren Lösung von Zinkacetat und arseniger Säure. Die Essigsäure soll beim Trocknen des getränkten Holzes an der Luft allmählich verdunsten, und hierdurch soll im Holz die Ausscheidung des wasserunlöslichen Zinkmetaarsenits (Z. M. A.) veranlaßt werden. Curtin machte sich hierbei die Beobachtungen von Wehmer¹⁾ und Elfving²⁾ zunutze, wonach die holzzerstörenden Pilze als Stoffwechselprodukt eine organische Säure ausscheiden. Nach seinen Feststellungen, die wir bestätigen können, ist diese Säureausscheidung genügend stark, um Zinkmetaarsenit zu lösen. Es soll hierdurch gewissermaßen eine Selbstvergiftung der holzzerstörenden Pilze hervorgerufen werden, sobald sie das imprägnierte Holz angreifen und durch die in das Holz hineindiffundierende Säure den Giftstoff in Lösung bringen. Die Resultate unserer Nachprüfung des Z. M. A.-Verfahrens, die wir zum Teil an anderer Stelle³⁾ schon veröffentlicht haben, die aber inzwischen in mancher Beziehung ergänzt worden sind, fassen wir im folgenden kurz zusammen:

Das Prinzip des Verfahrens, nämlich die Erzeugung eines zwar wasserunlöslichen, aber in der Pilzsäure löslichen Stoffes im Holz, erscheint richtig. Dagegen ergab sich, daß die praktische Lösung dieser Frage durch das Z. M. A.-Verfahren nicht geglückt ist. Abgesehen von der leichten Zersetzung der Tränklösungen, die im allgemeinen nur auf etwa 30—40° C ohne Zersetzung erhitzt werden konnten, zeigte es sich, daß die Umsetzung zu Zinkmetaarsenit im Holz nur teilweise eintrat, wahrscheinlich infolge der unvollständigen Verdunstung der Essigsäure aus dem Holz während der

Trocknung. Das nach dem Curtinschen Verfahren getränkte Holz zeigte schon bei nicht erschöpfender Auslaugung ganz erhebliche Auslaugeverluste an Zink und Arsen, die sich nur dadurch erklären ließen, daß die Umsetzung zu Z. M. A. nur in sehr beschränktem Maße eingetreten war. Bei erschöpfender Auslaugung, die in derselben Weise durchgeführt wurde wie bei den oben genannten Stoffen, ergab sich aus der analytischen Untersuchung der Waschwässer ein Auslaugeverlust von 78,2% des eingebrachten Tränkstoffes. Das erschöpfend ausgelaugte Holz wurde von den Pilzen *Coniophora cerebella* und *Polyporus vaporarius* stark angegriffen.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist auch in dem Curtinschen Z. M. A.-Verfahren nicht die Lösung der Aufgabe zu erblicken, starker Auslaugung unterworfenes Holz immun gegen den Angriff holzzerstörender Organismen zu halten. Immerhin haben die Untersuchungen Curtins⁴⁾ die Lösung dieser Aufgabe insofern erleichtert, als hierdurch die Anwendbarkeit von wasserunlöslichen Stoffen zur Pilzbekämpfung nachgewiesen worden ist, soweit diese Stoffe in dem sauren Sekret der holzzerstörenden Pilze auflösbar sind.

In Anlehnung an die Curtinschen Beobachtungen ist es uns gelungen, unter Verwendung von Chromsalzen ein neues Imprägniersalz — von uns „Thanalith U“ genannt — herzustellen, das nach dem Ergebnis unserer Prüfungen wohl eine ziemlich weitgehende Lösung der Aufgabe darstellt, Holz in technisch einwandfreier und einfachster Weise mit schwerauslaubaren Salzen von hoher konservierender Kraft zu imprägnieren. Das neue Imprägniersalz „Thanalith U“, dessen genaue Zusammensetzung aus patentrechtlichen Gründen noch nicht angegeben werden kann, enthält neben Dinitrophenol Fluor- und Arsenalze und als weiteren Bestandteil Chromsalze. Dieses Gemisch läßt sich in imprägniertechnischer Beziehung genau so einfach handhaben wie z. B. Fluornatrium. Seine wässrige Lösung ist auch bei Siedetemperatur beständig und ohne jede Einwirkung auf Metalle. Im Innern des imprägnierten Holzes findet im Verlauf der Trocknung die Umwandlung der löslichen Salze in unlösliche Verbindungen statt, so daß im imprägnierten Holz schließlich die verwendeten Stoffe in chemisch veränderter Form vorhanden sind. Die Bestimmung der Auslaubarkeit des Imprägniersalzes in der gewählten Zusammensetzung ergab nach erschöpfender Auslaugung des mit der 2%igen Salzlösung getränkten und luftgetrockneten Holzes einen Auslaugeverlust von 36,6%. Für Zwecke, bei denen es auf äußerste Schwerauslaubarkeit des Tränkstoffes ankommt, z. B. für Wasserbauten, gelingt es durch entsprechende Änderung der Salzzusammensetzung, die Schwerauslaubarkeit derart zu steigern, daß der Auslaugeverlust auf rund 20% zurückgeht. Die mykologische Prüfung des erschöpfend ausgelaugten Holzes gegenüber den Pilzen *Coniophora cerebella* und *Polyporus vaporarius* ergab Immunität des Holzes, sowohl bei vorangegangener Tränkung mit 2%iger wie mit 1%iger Lösung des neuen Salzgemisches. Der fungizide Grenzwert des letzteren gegenüber den vorgenannten Pilzen wurde durch Holzversuche ermittelt, die nach der sogen. Klötzenmethode ausgeführt wurden, wie sie in der internationalen Konferenz der Mykologen und Holzkonservierungstechniker in Berlin 1930 als Prüfungsmethode in Vorschlag gebracht worden ist. Hierbei ergab sich der fungizide Grenzwert des Salzgemisches gegenüber *Coniophora cerebella* zu 0,30—0,36 kg/m³ Kiefernsplintholz, gegen-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1106. Biochem. Ztschr. 197, 420 [1928].
²⁾ Oefvers. Finska Vetensk Soc. Förhandl. 61, Efd. A. Nr. 15 [1918/19].

³⁾ Ind. Engin. Chem. vom Juli 1929.

⁴⁾ Ind. Engin. Chem. 1927/28.

über Polyporus vaporarius zu 0,22—0,29 kg/m³ Kiefernholz. Es ist damit erwiesen, daß durch die Umwandlung des wasserlöslichen Imprägniermittels innerhalb des Holzes keine Minderung seiner fungiziden Wirkung hervorgerufen wird.

Der Eisenangriff der wässerigen Lösungen von Thanalith U wurde innerhalb des Konzentrationsbereichs von 1—6% an Siemens-Martin-Flußeisen bei Zimmertemperatur und bei 80° C geprüft; diese Versuche ergaben die völlige Korrosionsfreiheit des Salzgemisches gegenüber dem geprüften Material. Wie schon oben erwähnt, entstehen weder bei der Handhabung des neuen Imprägniersalzes in fester Form noch in Form seiner wässerigen Lösungen irgendwelche Schwierigkeiten. Das Thanalith U unterscheidet sich in dieser Hinsicht also in keiner Weise von den bisher verwendeten Imprägniersalzen, wie z. B. Triolith, Basilit usw.

Es könnte zunächst vielleicht vorteilhaft erscheinen, ein Verfahren der Tränkung mit schwerauslaubbaren Salzgemischen so weit auszubauen, daß schließlich die möglichst 100%ige Unauslaugbarkeit des verwendeten Tränkstoffes erreicht wird. Es ist jedoch fraglich, ob ein solches Vorgehen für die Zwecke der Holzkonservierung als günstig zu bezeichnen ist. Es würde die quantitative Umsetzung der in das Holz eingeführten Tränkstoffe in unauslaugbare Verbindungen voraussetzen, gleichgültig, ob diese Überführung auf physikalischem Wege (z. B. Adsorption) oder chemischem Wege (z. B. Fällung) vor sich geht. Abgesehen von dieser schon recht schwer zu erfüllenden Forderung müßte aber der so umgewandelte Tränkstoff in Wasser vollkommen unlöslich geworden sein. Diese Forderung ist mit anorganischen Salzen, wie sie in derartigen Gemischen vorliegen, kaum zu erfüllen. Man wird deshalb bei einer derartig intensiven Auslaugung, wie sie bei der hier ausgeführten Arbeitsweise (30tägige Auslaugung auf der Schüttelmaschine mit täg-

lich zweimaligem Wasserwechsel) erfolgt ist, wohl immer mit einem mehr oder weniger großen Verlust an Tränkstoff zu rechnen haben. Für die Beurteilung der Güte eines solchen Verfahrens wird es ausschlaggebend sein, ob man bei Verwendung des Tränkstoffs in der vom Hersteller angegebenen Konzentration ein imprägniertes Holzmaterial erhalten kann, das auch bei stärkster Beanspruchung durch Auslaugung imstande ist, kräftige Angriffe von Holzzerstörern abzuwehren.

Wird die Lösung dieser Aufgabe von mehreren Verfahren erreicht, so werden diese daraufhin geprüft werden müssen, welches von ihnen das oben gekennzeichnete Ziel am einfachsten und sichersten sowie in wirtschaftlichster Weise erreicht. Es wäre dagegen abwegig, einen Vergleich solcher Verfahren derart durchzuführen, daß man der Höhe des Auslaugeverlustes von vornherein die ausschlaggebende Rolle zugesteht und dafür andere Unzuträglichkeiten in Kauf nimmt, die die Verwendbarkeit eines solchen Verfahrens in der Praxis gefährden.

Im Hinblick auf diese Sachlage ist davon abgesehen worden, die Zusammensetzung des Imprägniersalzes Thanalith U nur nach dem Gesichtspunkt der möglichst hoch getriebenen Unauslaugbarkeit vorzunehmen, wozu durchaus die Möglichkeit vorlag.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es werden die Ergebnisse der Prüfung einiger Imprägnierverfahren besprochen, die die Imprägnierung von Holz mit schwerauslaubbaren Salzgemischen bezo gen. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse eigener Arbeiten mitgeteilt, die zur Schaffung eines neuen Salzgemisches geführt haben, das die Anforderung der Schwerauslaugbarkeit und hohen fungiziden Wirksamkeit erfüllt, ohne irgendwelche Komplikationen in seiner technischen Handhabung zu zeigen. [A.102.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bemerkungen zur Verwendung von Elektronenröhren für Gleichspannungsmessungen.

Von Prof. Dr.-Ing. FRIEDRICH MÜLLER, Dresden,

Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 12. Juni 1931.)

Inhalt: Die Verwendung der Elektronenröhre zur Messung kleiner Gleichspannungen wird kritisch besprochen und die Grenze ihrer Anwendungsmöglichkeit diskutiert. Insbesondere wird gezeigt, daß bei Messungen von Elementen mit sehr hohen inneren Widerständen bereits sehr kleine Gitterströme das Meßresultat erheblich falschen können, und daß von einer bestimmten Grenze des Widerstandes ab Messungen mit normaler Schaltung und Isolation überhaupt unmöglich sind. Einige Hinweise für die Konstruktion von Röhrenapparaturen für solche spezielle Fälle werden gegeben.

Die Tatsache, daß die Elektronenröhre ein ideales Stromspannungsrelais darstellt, und ihr Vorzug, daß sie praktisch trägeheitslos auf ein zwischen Heizfaden und Gitter angelegtes Steuerpotential anspricht, hat mit Recht dazu geführt, sie zur möglichst elektrostatischen Messung von elektromotorischen Kräften zu verwenden. Zahlreiche Arbeiten sind in den letzten Jahren auf diesem Gebiete veröffentlicht worden, und in der jüngsten Zeit befassen sich die verschiedensten Firmen mit dem Bau von „Röhrenvoltmetern“.

Es ist ganz zweifellos, daß der weitere Ausbau dieser Bestrebungen eine große Zukunft hat. Andererseits erscheint es eben aus diesem Grunde dringend notwendig, sich kritisch darüber klar zu werden, für welche Fälle die Einführung der Elektronenröhre in diese Meßtechnik tatsächlich einen Vorteil gegenüber den bisherigen Methoden bedeutet, und vor allem Klarheit darüber zu schaffen, in welchen Fällen man auch sehr kleine

Gitterströme vernachlässigen und damit den Aufbau der Apparatur wesentlich einfacher gestalten kann, bzw. in welchen Fällen dies nicht möglich ist.

Die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten, welche das „Röhrenvoltmeter“ in erster Linie für die pH-Messungen und die elektrometrische Maßanalyse verwenden¹⁾, erwähnen als besonderen Vorzug dieser Apparatur, daß die unbekannten Spannungen ohne Stromentnahme, ohne teure Anzeigegeräte und ohne umständliche Kompensation gemessen werden können.

Das Prinzip aller verwendeten Schaltungen ist im allgemeinen das gleiche (s. Abb. 1): die zu messende unbekannte Spannung E_x wird, evtl. zusammen mit einer festen Gittervorspannung, zwischen Kathode und Gitter der Röhre gelegt, wodurch der Anodenstrom eine proportionale Änderung erfährt. Durch Kompensation des letzteren — z. B. mit Hilfe der Heizbatterie — wird