

Nachdem festgestellt war, daß in einer Kautschuk- und Balatalösung Moleküle vorhanden sind, und nachdem weiter die Ursache der Veränderlichkeit dieser Lösungen erkannt war, ergaben sich ohne weiteres die Bedingungen, unter denen Viscositätsmessungen auszuführen waren, um das Molekulargewicht zu bestimmen. Es muß peinlichst Luftsauerstoff ausgeschlossen werden, auch der im Lösungsmittel enthaltene; die Lösungsmittel werden deshalb im Stickstoffstrom destilliert<sup>36</sup>). Balata und Guttapercha sind nach ihrem ganzen Verhalten identische Kohlenwasserstoffe<sup>37</sup>) und haben auch nach Viscositätsbestimmungen denselben Polymerisationsgrad von etwa 750<sup>38</sup>), also ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 52 000. Die Moleküle sind also hier etwa 3000 Å lang. Der gereinigte Kautschuk besteht aus einem Gemisch von Polyprenen, das durch fraktioniertes Behandeln mit Lösungsmitteln in nieder- und höhermolekulare Anteile zerlegt werden kann<sup>39</sup>). Die niedermolekularen Anteile haben ungefähr die gleiche Kettenlänge wie die Balata und Guttapercha. Die längsten Moleküle, die beim Kautschuk bisher festgestellt werden konnten, haben einen Polymerisationsgrad von 1500 bis 1700, also ein Molekulargewicht von 100 000 bis 125 000. Die Länge der Moleküle erreicht in der einen Dimension gerade das mikroskopisch sichtbare Gebiet. Die Moleküle sind etwa 0,5 μ bis 0,6 μ lang.

Diese Fadenmoleküle des Kautschuks und der Balata stellen außerordentlich merkwürdige Gebilde dar. In der einen Dimension besitzen sie die Größe von Kolloidteilchen, während sie in den beiden anderen Dimensionen nur die Größe von Molekülen niedermolekularer Substanzen haben; der Durchmesser der Moleküle be-

<sup>36</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 730 [1930].

<sup>37</sup> H. Staudinger, ebenda 63, 927 [1930].

<sup>38</sup> Balata besteht aus einem Gemisch von Polymerhomologen; über deren Trennung vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, ebenda 63, 724 [1930].

<sup>39</sup> H. Staudinger u. H. F. Bondy, LIEBIGS Ann. 488, 153 [1931].

trägt also 3 bis 4 Å. Diese Fadenmoleküle sind in Lösung wie im festen Zustande langgestreckte, starre elastische Gebilde, etwa dünnen Glasfäden vergleichbar, die 1000mal länger als breit sind. Sie sind auch in Lösung nicht zusammengeballt, wie etwa lockere Fäden, sondern ihre langgestreckte Form ist durch die Hauptvalenzkräfte, die von Atom zu Atom wirksam sind, bedingt.

Tabelle 3. Molekulargewicht vom Kautschuk.

	$\eta_{sp}$ c (6,8 %) <sup>1)</sup>	Molekulargewicht M = $\frac{\eta_{sp}}{c K_m}$	Polymerisationsgrad	Kettenlänge in Å
Gereinigter Kautschuk:				
Fraktion I schwer löslich. Teil . . .	31	103 000	1500	6000
Fraktion II . . .	21,5	72 000	1000	4000
Fraktion III leicht löslich. Teil . . .	13	43 000	650	2600
Mastizierter Kautschuk . . .	7,6	25 000	370	1500
Balata . . . . .	15,4	51 000	750	3000

<sup>1)</sup> Nach Messungen in verdünnter Lösung.

Die Eigenschaften der Kautschuklösungen, die jahrzehntelang unverständlich waren und durch die Vorstellungen eines micellaren Baues des Kautschuks keine genügende Erklärung fanden, werden nun verständlich, nachdem Bau und Länge des Kautschukmoleküls bekanntgeworden sind. Bei den Polyprenen sind, wie gesagt, polymerhomologe Reihen der Kautschuk- und Balatareihe von niedrigen Produkten bis zu den höchstmolekularen bekannt. In diesen kann unmittelbar verfolgt werden, wie die „hochmolekularen“, speziell die kolloiden Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge immer mehr hervortreten: sie sind eine Funktion der Kettenlänge.

(Fortsetzung folgt.)

### Zur Holzkonservierung mit Silicofluoriden.

Von Dr.-Ing. James König und Dr.-Ing. Hans Mengel. Laboratorium der Chemischen Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Die Diskussion zwischen den Brander Farbwerken G. m. b. H., Brand-Erbisdorf in Sachsen, und den Rüterswerken, Berlin, über die Auslaugbarkeit von Hölzern, welche mit  $ZnSiF_6$  imprägniert wurden<sup>1)</sup>, ist von uns mit großem Interesse verfolgt worden, da im hiesigen Laboratorium umfangreiche wissenschaftliche und praktische Erfahrungen über eine neues Imprägniermittel, bestehend aus Zink- und Quecksilbersilicofluoriden (Hydrarsil), vorliegen. Wir möchten daher einen Beitrag zu der Frage der Auslaugbarkeit derartig imprägnierter Hölzer geben. Da es in der Literatur noch keine Einheitsmethode für die Feststellung des Fixierungsgrades von Imprägniermitteln gibt, haben wir uns bei der Prüfung der Auslaugbarkeit zweier in letzter Zeit veröffentlichter Methoden beider.

Wir benutzten hauptsächlich die Methode der Rüterswerke, die entsprechend der Veröffentlichung<sup>2)</sup> darin besteht, daß das zu untersuchende Splintholz in Stücke von Streichholzgröße zerkleinert und dann im Schüttelapparat mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgelaugt wird. Die Methode der Brander Werke, Tränkung von Sägespänen mit dem Imprägniermittel, wie sie in der „Chem.-Techn. Rundschau“<sup>3)</sup> beschrieben ist, haben wir nur einmal angewandt, da uns die Methode der Rüterswerke

den Verhältnissen der Praxis näherzukommen scheint. Zur Feststellung der Eindringtiefe der Imprägniermittel bedienten wir uns der von Schwalbe vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Bestimmung der eingedrungenen Metalle<sup>4)</sup>.

Die Hölzer (Kiefer und Fichte) wurden mit einem Gemisch aus Hg-Zn-Silicofluoriden imprägniert, dann aus dem Splintholz  $\frac{1}{2}$  cm breite Ringe herausgenommen, ein Teil zur Bestimmung von Hg und Zn, ein anderer Teil zur Bestimmung der Auslaugbarkeit verwandt. Wir erhielten auf diese Weise einen einwandfreien Überblick über das Verhältnis von fixiertem zu auslaugbarem Material. Aus unseren zahlreichen Untersuchungen geht hervor, daß fast durchweg 70—80% des aufgenommenen Zinks und etwa 90% des aufgenommenen Quecksilbers als fixiert zu betrachten sind und somit unsere Erfahrungen mit denen der Brander Farbwerke ziemlich übereinstimmen. Aus der Literatur<sup>5)</sup> ist bekannt, daß auch die mit Sublimat getränkten Hölzer bei Behandlung mit Wasser Quecksilber abgeben. Dies wurde durch unsere eigenen Versuche bestätigt. Bei Hölzern, die mit Quecksilberchlorid einerseits und mit Zink- und Quecksilbersilicofluoriden andererseits imprägniert waren, fanden wir annähernd die gleichen Mengen auslaugbaren Quecksilbers. Eine Übersicht über die Fixierung und Auslaugbarkeit unseres Imprägniermittels zu den bekannten Mitteln gibt die umstehende Tabelle.

Nach der Methode der Brander Werke in Brand-Erbisdorf haben wir genau entsprechend deren Vorschrift<sup>6)</sup> 100 g Sägemehl mit  $1000 \text{ cm}^3$  unseres Gemisches von  $HgSiF_6$  und  $ZnSiF_6$

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 45, 108 [1932].

<sup>2)</sup> Ind. Chemist chem. Manufacturer 1931, 293.

<sup>3)</sup> Chem.-Techn. Rundschau 46, 384 [1931].

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 55, 628 [1931]. Elektrotechn. Ztschr. 1931, 731.

<sup>5)</sup> Bub, Handbuch der Holzkonservierung, 1922.

<sup>6)</sup> Chem.-Techn. Rundschau 46, 384 [1931].

	Kiefernholz behandelt mit Gemisch von $HgSiF_6$ und $ZnSiF_6$ <sup>7)</sup>							$HgCl_2$ n.DRV.
	1	2	3	4	5			
Prozentgehalt des Holzes nach der Imprägnierung ..	$ZnSiF_6$	$HgSiF_6$	$ZnSiF_6$	$HgSiF_6$	$ZnSiF_6$	$HgSiF_6$	$HgSiF_6$	$HgCl_2$
Nach Auslaugen durch 2 Stunden Schütteln .....	1,69	0,54	1,70	0,43	2,03	0,43	0,78	1,53
Nach weiteren 4Stun- den Schütteln .....	0,238	0,021	0,312	0,034	0,342	0,041	0,051	0,122
Nach weiteren 8Stun- den Schütteln .....	0,101	0,028	0,151	0,018	0,136	0,026	0,023	0,022
Nach weiteren 8Stun- den Schütteln .....	0,021	0,018	0,067	0,008	0,026	0,011	0,015	—
Insgesamt aus- gelaugt .....	0,360	0,067	0,530	0,060	0,504	0,078	0,089	0,144
Ausgelaugt n % des aufgenommenen Salzes .....	21,30	12,40	31,18	13,95	24,83	18,14	11,41	9,44
Fixiert in % .....	78,70	87,60	68,83	86,05	75,17	81,86	88,59	90,59

24 Stunden lang bei normaler Temperatur stehenlassen und dann die Behandlung des abgesaugten Sägemehls mit kaltem Wasser und hierauf am Rückflußkühler usw. aufgenommen. Das Resultat der Auslaugung war folgendes:

Angewandt . . . 1000 cm<sup>3</sup> unserer Lösung  
Zurückgewonnen . . 900 cm<sup>3</sup> unserer Lösung  
Verbraucht . . . 100 cm<sup>3</sup> unserer Lösung

100 cm<sup>3</sup> Imprägnierlösung wurden mit n/10 NaOH wie dort angegeben titriert:

100 cm<sup>3</sup> Originallösung verbrauchen . . 466 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH,  
das kalte Auswaschwasser verbraucht . . 30 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH,  
das heiße Auswaschwasser verbraucht . . 5 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH,

demnach wurden 431 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH verbraucht, was, auf 100 cm<sup>3</sup> der Originallösung bezogen, eine 92,49%ige Fixierung des Imprägniermittels ergibt.

Diese Zahlen machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da sie sonst über den Rahmen dieser Zuschrift hinausgehen würden. Überhaupt kann die Frage der Auslaugbarkeit restlos nur durch die Praxis beantwortet werden, worauf schon Nowotny<sup>8)</sup> und Netsch<sup>9)</sup> hingewiesen haben. Wir hoffen jedoch, durch unsere Ausführungen einen Beitrag zur Klärung der Frage der Auslaugbarkeit von Hölzern, welche mit Silicofluoriden und deren Gemischen behandelt wurden, gegeben zu haben.

## Zur Frage der Düngewirkung von Kohlen.

Von Prof. Dr. M. Köhn, Eberswalde.

Bodenkundliches Institut der Forstlichen Hochschule Eberswalde.

Zu den interessanten Ausführungen von R. Lieske<sup>10)</sup> möchte ich einige Ergänzungen geben. Die schädigende Wirkung größerer Kohlegaben braucht ihre Ursache nicht nur in der reinen Säurewirkung oder in dem Reduktionsvermögen der Rohkohle zu haben. Es kann auch bei der Oxydation schwefelhaltiger Kohle (Pyrit, Markasit, Alaunton) freie Schwefelsäure entstehen, die insbesondere auf basenarmen Böden außerordentlich schädlich wirken muß. Eine indirekte schädliche Wirkung kann aber auch dadurch entstehen, daß fein gepulverte Braunkohle häufig sehr schwer benetzbar ist. Bei großen Kohlegaben würde durch die schlechte Benetzbarkeit der Wasserhaushalt des Bodens empfindlich gestört werden, bei kleinen Gaben würden sich aber auch die günstigen Eigenschaften der Kohle selbst nicht auswirken können, wenn diese wegen ihres hohen Benetzungs widerstandes in staubtrockenem Zustand verharrt. Diese Annahme steht durchaus im Einklang mit der Mitteilung von Lieske, daß die hemmenden Wirkungen der Kohle z. B. durch eine Behandlung mit Ammoniak beseitigt werden können.

<sup>7)</sup> D. R. P. angem.

<sup>8)</sup> Nowotny, Ztschr. angew. Chem. 24, 923 [1911].

<sup>9)</sup> Netsch, Inauguraldissertation, München 1900.

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 45, 121—124 [1932].

Es wurde nämlich schon früher beobachtet<sup>11)</sup>, daß humose Böden und reine Humusböden (Torf) ihren hohen Benetzungs widerstand bei Behandlung mit gelöstem oder gasförmigem Ammoniak sofort verlieren und sehr leicht benetzbar werden können.

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß nach Untersuchungen von Burk, Lineweaver, Horner und Allison<sup>12)</sup> die wachstumsteigernde Wirkung von Huminsäuren und von ähnlichen organischen Verbindungen dem Eisengehalt dieser Stoffe zuzuschreiben ist, deren organischer Bestandteil höchstens als Beschleuniger der Eisenwirkung fungiert.

## Die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung im Luftstrom.

Das in dieser Zeitschrift (45, 130 [1932]) von Dr. J. Sielisch und Dr. R. Sandke unter obiger Überschrift veröffentlichte Verfahren ist in seinen Grundzügen bereits vor Jahresfrist von mir in der Chemiker-Zeitung (55, 145 [1931]) bekanntgegeben worden als Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Bitumen. Neu hinzugenommen ist von den genannten Verfassern die auf demselben Prinzip beruhende Bestimmung in flüssigen Substanzen mit der dazugehörigen Apparatur, während das Verfahren bei festen und halbfesten Körpern im großen und ganzen mit dem von mir angegebenen übereinstimmt, falls man nicht darin einen Unterschied sehen will, daß die Verfasser mit Luft, ich aber mit Sauerstoff verbrenne. Im einzelnen aber scheint mir mein Verfahren vorteilhafter zu sein, denn es ist weniger umständlich und benötigt eine einfachere Apparatur, indem die Benutzung eines Verbrennungsofens sich erübrigt, weil die Temperatur nicht bis zur Rotglut der Röhre gesteigert zu werden braucht. Ferner geht die Verbrennung schneller und absolut sicher vor sich, und zwar restlos bis zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Da dieses in verdünnter Natronlauge aufgefangen und ein für allemal gewichtsanalytisch bestimmt wird, sind die Fehlerquellen ausgeschlossen, die bei der titrimetrischen Bestimmung infolge Bildung von Ammoniak, Salpetersäure und Salzsäure bei der Verbrennung immerhin vorhanden sein können.

Dr. Fr. Seelig, Chem. Unters.-Amt d. Stadt Hannover.

### Erwiderung.

Die von Dr. Fr. Seelig in der Chemiker-Zeitung (55, 145 [1931]) beschriebene Schwefelbestimmungsmethode ist lediglich auf Bitumen zugeschnitten und auch nur hierfür angegeben. Über die Möglichkeit der Anwendbarkeit auf andere Substanzen fehlt jede Andeutung.

Nach Seeligs Verfahren wird das zu einer kleinen Walze geformte Bitumen mit einem Zwirnfaden umwickelt, in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem 30 cm langen Verbrennungsrohr befindet, mit Hilfe des herausragenden Zwirnfadens entzündet und im Sauerstoffstrom verbrannt. Gebildetes SO<sub>3</sub> wird durch Natronlauge absorbiert und gravimetrisch bestimmt.

Wir vermögen in diesem Verfahren nicht die Grundzüge unserer allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode des Schwefels durch Verbrennung im Luftstrom zu sehen. Der Hauptgesichtspunkt bei der Entwicklung unserer Methode war, gerade den reinen Sauerstoff auszuschließen, insbesondere wegen der Explosionsgefahr, vor allem bei flüssigen Stoffen. Die Verwendbarkeit eines Luftstromes betrachten wir als so wesentlich, daß wir dieses bereits in der Überschrift zum Ausdruck brachten. Versagt das Verfahren von Seelig bei flüssigen Substanzen überhaupt, so folgt aus der vorgeschriebenen Ausführungsform, daß es auch für andere feste Materialien nur sehr beschränkt anwendbar sein kann. Die Betonung der größeren Einfachheit — trotz der Benötigung einer Sauerstoffbombe — gegenüber der Verwendung eines Verbrennungsofens unsererseits erscheint uns nicht stichhaltig, da eher ein Verbrennungsofen als eine Sauerstoffbombe zum notwendigen Inventar eines Laboratoriums gehört. Gegenüber der zeitraubenden gravimetrischen Aufarbeitung der Schwefelsäure halten wir gerade die in der Regel statthafte und dann ebenso genaue Titration für einen Vorzug, der besonders in technischer

<sup>11)</sup> Albert u. Köhn, Mitt. Int. bodenkundl. Ges., NF. II, 146—153 [1926], und unveröffentlichte Untersuchungen des Verfassers.

<sup>12)</sup> Science 74, 522—524 [1931], zitiert nach Chem. Ztrbl. 1932, I, 691.