

## Verschiedenes

Mehrere weitere Methoden sind zur Trennung der Seltenen Erden noch vorgeschlagen worden, z. B. Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln<sup>111)</sup>, fraktionierte Fällung mit Oxychinolin<sup>112)</sup>, Hydrolyse der Azide<sup>113)</sup>, Ionenwanderung<sup>114)</sup>, Ausnützen der Geschwindigkeitsunterschiede beim Umsetzen der Bromide mit Äthylbenzoat<sup>115)</sup>, fraktionierte Sublimation der

<sup>111)</sup> B. S. Hopkins u. L. L. Quill, Proc. Nat. Acad. Sci. 19, 64 [1933].

<sup>112)</sup> G. Mannelli, Atti X. Congr. intern. Chim. 1938, Bd. 2, 718; Chem. Zbl. 1941, 1, 2691.

<sup>113)</sup> J. Ant-Wuorinen, Suomen Kem. 13, B 1–B 3 [1940]; durch Chem. Zbl. 1940, 11, 2132.

<sup>114)</sup> N. Riehl, D. Pat.-Anmeldg. A 93509, Kl. 12 g v. 31. 5. 1941.

<sup>115)</sup> R. C. Young, A. Arch. u. W. V. Shyne jr., J. Amer. Chem. Soc. 63, 957 [1941].

Chloride<sup>116)</sup> u. a. m. Da aber eine Anwendung in größerem Maßstabe anscheinend nicht erfolgt ist, soll auf ausführliche Wiedergabe verzichtet werden.

Überblickt man die Gesamtentwicklung, so ergibt sich, daß ein durch besonders große Schwierigkeiten gekennzeichnetes Gebiet, welches i. w. als abgeschlossen gegolten hatte, durch fruchtbare neue Ideen und durch Verbesserung bereits bekannter Methoden doch noch erfolgreich ausgestaltet werden konnte. Die dabei aufgetretenen Probleme regen zu weiterer Forschung an, und die Vielzahl der Veröffentlichungen kennzeichnet die große Bedeutung, die die Seltenen Erden heute für Wissenschaft und Technik gewonnen haben. Eingeg. am 2. Januar 1950. [A 242]

<sup>116)</sup> R. C. Vickery, J. Soc. Chem. Ind. 65, 388 [1946].

## Neue Erkenntnisse über Fluor-Verbindungen im Holzschutz

Von Dr. habil. G. BECKER, Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem\*)

Unter den anorg. Holzschutzsalzen sind die Fluor-Verbindungen – jedenfalls in Deutschland – besonders wichtig. Es werden die Wirksamkeit und ihre Grundlagen sowie die Beeinflussung der Eisenkorrosion durch Fluoride und Fluosilicate behandelt und Ergebnisse und Vorstellungen über deren Eindringen in das Holz – insbes. als Fluorwasserstoff – dargelegt.

### Wirkung von Fluoriden und Fluosilicaten auf holzerstörende Pilze und Insekten

Über die Wirksamkeit gegen Pilze und Insekten liegen so zahlreiche Untersuchungen vor, daß nunmehr gewisse allgem. Schlüsse wohl nicht mehr verfrüht sind. B. Schulze, G. Theden und K. Starfinger<sup>1)</sup> fassen unter Berücksichtigung fremder Befunde ihre Ergebnisse über die pilzwidrige Wirksamkeit derart zusammen, daß die bisher untersuchten Verbindungen Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Kalium- und Ammoniumhydrogenfluorid sowie aus diesen zusammengesetzte Gemische gleiche oder im Rahmen der üblichen Streuung gleiche Grenzwerte besitzen. Man kann als Mittelwert ungefähr 1 kg je m<sup>3</sup> Holz angeben. Die Fluosilicate des Magnesiums, Zinks, Aluminiums und Natriums haben ebenfalls untereinander praktisch gleiche Hemmungswerte, die mit rund 1,4 kg je m<sup>3</sup> Holz etwas höher liegen. Einzelne Pilze wie *Lentinus lepideus* sind besonders empfindlich gegen Fluor, andere, wie *Poria contigua*, werden erst durch etwas höhere Giftmengen im Holz gehemmt, als dem Durchschnitt entspricht. Die Fluoride und Fluosilicate wirken deutlich besser pilzwidrig als anorganische Kupfer-, Zink- und Chrom-Verbindungen ohne Fluor sowie besser als Gemische, die eine oder mehrere dieser Verbindungen neben Fluor enthalten, wenn man von der Frage der Auswaschbarkeit absieht. Allein Quecksilberchlorid, Thallium-Verbindungen und bei bestimmten Pilzarten auch Arsen-Verbindungen erreichen oder übertreffen etwas die Fluor-Verbindungen.

Auch gegenüber holzerstörenden Käferlarven liegen nach eigenen Untersuchungen<sup>2)</sup> die Giftwerte von Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Chrom- und Antimonfluorid sowie auch von Fluokieselsäure, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumfluosilicat in untereinander ungefähr gleicher Größenordnung, wenn man die Substanzen genügend lange einwirken läßt. Zur vollzähligen Abtötung genügen durchschnittlich etwa 0,3 kg je m<sup>3</sup> Holz. Abweichungen lassen sich gut durch den verschiedenen Fluor-Gehalt der einzelnen Verbindungen sowie den jeweiligen Wassergehalt der untersuchten Präparate erklären. Flußsäure allerdings hat noch stärkere Giftwirkung. Hier genügen bei Hausbock-Eilarven bereits etwa 0,03 kg je m<sup>3</sup> Holz, also ungefähr der zehnte Teil. Daß die Wirkungsgeschwindigkeit der einzelnen Verbindungen sehr verschie-

den ist, darf nach zahlreichen Hinweisen darauf<sup>3, 4, 5)</sup> als bekannt vorausgesetzt werden (Abspaltung von Fluorwasserstoff in Gasform, s. u.).

Wie bei den holzerstörenden Pilzen stehen auch bei den Käferlarven die Fluor-Verbindungen mit ihrer hohen Giftwirkung an der Spitze. Von den Arsen-Verbindungen erreichen sie auch in langer Einwirkungszeit nur Arsenige Säure und Arsenite; die Arsenate haben schlechtere Giftwerte. Auch Gemische von Fluor- und Arsen-Verbindungen wirken nicht giftiger auf die einheimischen Insekten als die Fluor-Anteile allein. Die erfahrungsgemäß bessere Bewährung der neben einer Fluorverbindung und Bichromat (sowie gegebenenfalls auch Dinitrophenol) noch Arsenat enthaltenden sogenannten „UA-Salze“ gegenüber den nur aus Fluorid und Bichromat (mit oder ohne Dinitrophenol) bestehenden „U-Salze“ und Fluoriden allein dürfte, wie es im Falle der Pilze G. Theden<sup>6)</sup> zeigte, ausschließlich durch die größere Beständigkeit der arsen-haltigen Fluor-Chrom-Gemische gegen Auswaschung bedingt sein. Von anderen anorganischen Verbindungen erreichen nur das wegen seiner geringen Eindringtiefe zum Holzschutz gegen Insekten auch nach praktischen Erfahrungen ungeeignete Quecksilberchlorid sowie das ebenfalls schlecht eindringende Thalliumchlorid die Fluor-Werte. Übertroffen werden diese Verbindungen jedoch vom Thalliumsulfat. Hier liegen die Giftwerte nach langer Einwirkungszeit noch um eine Zehnerpotenz tiefer als bei den Fluoriden und Fluosilicaten und in der Größenordnung der Flußsäure. Von beiden Verbindungen genügen zur Vergiftung einer Hausbock-Eilarve wohl einige my-Substanz. Von der hohen Giftigkeit des Thalliumsulfats darf aber nicht allgemein auf Eignung für den Holzschutz geschlossen werden<sup>2)</sup>.

### Das Eindringvermögen fluor-haltiger Verbindungen in Holz und dessen Nachweis

Da Fluoride und Fluosilicate viel im Anstrich- oder Sprühverfahren verwendet werden, ist bei ihnen die Frage nach der Eindringtiefe bei diesen Randschutzverfahren besonders wichtig<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Becker, „Ein weiterer Beitrag zur Prüfung der Berührungsgiftwirkung von Holzschutzmitteln“. Holz als Roh- und Werkstoff 5, 152–156 [1942].

<sup>2)</sup> G. Becker, „Verfahren und Ergebnisse der Prüfung von Holzschutzmitteln gegen Insekten“. Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst N. F. 1, 137–143 [1947].

<sup>3)</sup> B. Schulze u. G. Becker, „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der insektenabtötenden Wirkung von Holzschutzmitteln. I.“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 3, 11–34 [1942].

<sup>4)</sup> „Ergebnisse der Auswaschbarkeitsprüfung von Holzschutzmitteln“. Elektrizitätswirtschaft (Im Druck) [1950].

<sup>5)</sup> G. Becker, G. Gasda u. G. Theden, „Versuche über den Vorgang der Schutzsalz-Eindringung in Holz und seine Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit“. Holzforschg. 1, 103–112 [1947].

\*) Nach einem Vortrag anlässlich der Holzschutz-Tagung der deutschen Gesellschaft für Holzforschung am 21. 11. 1949 in Stuttgart.

<sup>1)</sup> „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der pilzwidrigen Wirksamkeit von Holzschutzmitteln“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 1, 40 [1950].

<sup>2)</sup> „Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der insektenabtötenden Wirkung von Holzschutzmitteln“. 11. Teil. Wiss. Abh. Dtsch. Materialprüfungsanst. 11, 1, 40–62 [1950].

Das Eindringvermögen der Schutzmittel ist neben der Giftwirkung eine der wichtigsten Eigenschaften<sup>8)</sup>. Es ist üblich (Normblatt 52618), für die Prüfung der Eindringtiefe den von *Krieg* und *Pflug* im Laboratorium der Rütgerswerke für Natriumfluorid entwickelten quantitativen Nachweis mit Hilfe der Zirkon-Alizarin-Reaktion zu verwenden<sup>9)</sup>. Bestimmt man die Eindringtiefe in Kiefernspilnholz nach 1-, 2- und 4-wöchiger Lagerung des Holzes bei gesättigter Luftfeuchtigkeit unter Reagenz-Bedingungen, die eine Grenze für 0,5% Natriumfluorid anzeigen, so erhält man für die geläufigsten Fluor-Verbindungen die in Bild 1 zusammengestellten Werte. Sie zeigen, nach den Verbindungsgruppen getrennt, eine gewisse Einheitlichkeit. Nach beispielsweise einer Woche Versuchsdauer steht bei fasersättigtem Holz einer durchschnittlichen Eindringtiefe der neutralen oder schwach alkalischen Monofluoride von rund 4...5 mm eine mittlere Eindringung der sauren Hydrogenfluoride von rund 7...8 mm und der Fluosilicate von nur rund 2...3 mm gegenüber. Die Fluokieselsäure weist einen noch geringeren Wert auf. Die statistisch gesicherte geringe Unterlegenheit von Kalium- gegenüber Natriumfluorid könnte durch den bedeutend geringeren Fluor-Gewichtsanteil des ersteren bedingt sein.

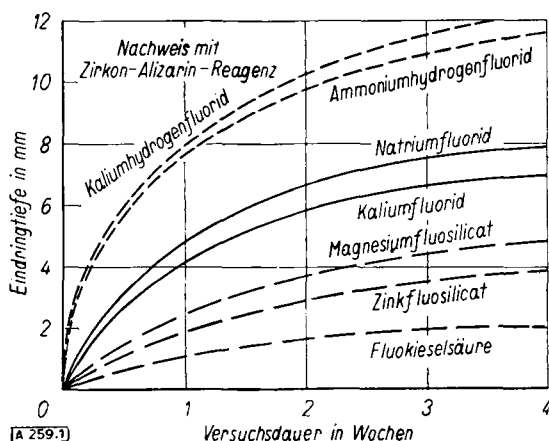


Bild 1  
Schematische Darstellung der Eindringtiefe in Holz von Fluoriden und Fluosilicaten, gemessen nach dem Zirkon-Alizarin-Reagenz.

Es erschien lohnend, den Gründen für die deutlichen Gruppenunterschiede, die man seit einigen Jahren in der Theorie und Praxis des Holzschutzes als gegeben hinnimmt, nachzugehen. Die geringen Eindringtiefen und ein merklich andersartiger Farbton des Gelb bei der Zirkon-Alizarin-Reaktion ließen vermuten, daß bei Fluoriden und Fluosilicaten verschiedene Voraussetzungen für den Farbumschlag und damit für die quantitative Nachweisgrenze vorliegen könnten. Geeignete Versuche an Filtrierpapier und Holz zeigten in der Tat, daß es bei den einzelnen Fluosilicaten einer unterschiedlich größeren, etwa 2- bis 5-fachen Salzkonzentration bedarf, um denselben Farbumschlag zu bewirken wie im Falle der Fluoride. Vielleicht ist also bei beiden Verbindungsgruppen das anfängliche Eindringen der Flüssigkeit in das Holz gleich tief; sie erscheint bei den Fluosilicaten nur geringer, weil die Zirkon-Alizarin-Reaktion hier erst bei einer größeren Schutzmitteldichte ausgelöst wird. In praktischer Hinsicht gewinnen also die Fluosilicate unter diesem Gesichtspunkt gegenüber ihrer bisherigen Beurteilung an Wert. Auf Einzelheiten des gemeinsam mit *G. Theden* weiter verfolgten quantitativen Fluosilicat-Nachweises sei hier nicht eingegangen.

Auch das tiefere Eindringen der Hydrogenfluoride konnte erklärt werden. Es wurde eine Wirkung der von diesen Salzen bekanntlich reichlicher als von anderen fluor-haltigen Verbindungen abgespaltenen gasförmigen Fluorwasserstoffsäure angenommen. Nach verschiedenen Bemühungen wurde es möglich, nicht allein dies zu beweisen, sondern den Gasanteil bei der Eindringtiefe recht genau von dem der Flüssigkeit getrennt zu messen. Es ergab sich (Bild 2), daß die Eindringtiefe der Flüssigkeit

bei den Bifluoriden in derselben Größenordnung liegt wie bei den Monofluoriden; die Differenz rührt vom Gas her. Weiterhin zeigte sich, daß auch die verhältnismäßig große Eindringtiefe der

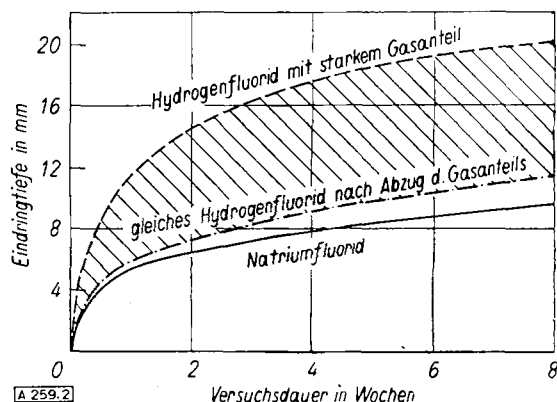


Bild 2  
Eindringtiefe von Natriumfluorid und einem Hydrogenfluorid in Kiefernspilnholz bei hoher Luftfeuchtigkeit.

Hydrogenfluoride bei sehr trockenem Holz sowie die im Vergleich zu den anderen Fluoriden und den Fluosilicaten sehr niedrige untere Grenze für das Wanderungsvermögen im Holz auf den Gasanteil zurückzuführen ist.

### Die Abgabe von Fluorwasserstoff-Gas und dessen Verhalten zum Holz

Wenn Fluorwasserstoff-Gas, um das es sich höchstwahrscheinlich handelt, im Holzinne nachweisbar ist, muß es auch nach außen an die freie Luft abgegeben werden. Die Erfahrung, daß dies zutrifft, macht ein jeder, der Glastrübung oder Metallkorrosion mehr oder weniger weit entfernt von Salz oder behandeltem Holz beobachtet. Das Fluorwasserstoff-Gas dringt aber auch durch die Luft in anderes Holz ein und kann hier bei genügender Anreicherung mit der Zirkon-Alizarin-Reaktion nachgewiesen werden. Es wird vom Holz offenbar um so rascher aufgenommen, je feuchter dieses ist. Das geht unter anderem aus Bild 3 hervor. Behandelt man die später senkrecht gelagerte Fläche eines Versuchshölzchens mit Hydrogenfluorid-Lösung, und läßt man ein anderes unbehandeltes in einem bestimmten Abstand von 1 oder mehreren cm davon in einem geschlossenen Gefäß stehen, so dringt bei geringer Luftfeuchtigkeit Gas verhältnismäßig gleichmäßig rundherum in das unbehandelte Holz ein, bei hoher Luftfeuchtigkeit dagegen vorzugsweise in die der Anstrichfläche gegenüberliegenden Seite des Kontrollholzes.

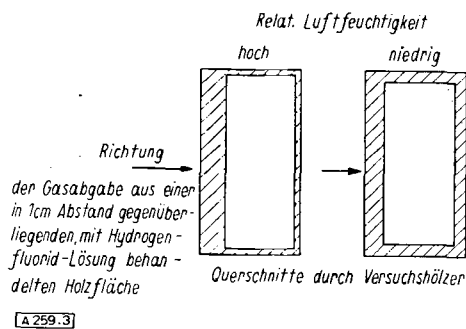


Bild 3  
Schema für die Eindringung von Fluorwasserstoff-Gas in Holz bei verschieden hoher Luftfeuchtigkeit in geschlossenem Gefäß.

Das Gaseindringen in Holz läßt sich auch unter natürlichen Verhältnissen nachweisen. An kleinen Normklötzchen kann man z. B. die Gasabgabe eines auf Balkenabschnitte aufgetragenen Hydrogenfluorid-Gemisches in 1 cm oder geringerem Abstand von der Anstrich-Fläche laufend verfolgen. Sie war auf einem Dachboden noch nach 1 Jahr nachweisbar. Das gemessene Fluor-Eindringen war in den warmen Sommermonaten stärker als in den vorhergehenden kälteren. Diese langanhaltende fortgesetzte Fluorwasserstoff-Abgabe von Hydrogenfluorid-Präparaten muß natürlich zumindest bei bestimmten Anwendungsverhältnissen<sup>10)</sup> beachtet werden, auch wenn es sich nur um verhältnismäßig geringe Fluor-Mengen handelt.

<sup>8)</sup> B. Schulze „Gesteigerter Holzschutz durch Beachtung des Eindringens der Schutzmittel“. Bauplang. u. Bautechnik 2, 353–358 [1948].

<sup>9)</sup> B. Schulze u. G. Theden, „Über das Eindringvermögen von Flüssigkeiten in Holz und dessen Prüfung. II.“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. 111, 1, 84–103 [1950].

Welche Bedeutung hat der in Gasform dem Holz zugeführte Fluorwasserstoff für den Holzschutz? Eine mit der Zirkon-Alizarin-Reaktion nachweisbare Gaseindringung entspr. 0,5% Natriumfluorid im Holz reicht zum vorbeugenden Schutz gegen Pilze und Insekten aus. Sowohl der Fluor-Nachweis als auch die vorbeugende Schutzwirkung gegen Hausbock-Eilarven wurden noch bis zu einjähriger Lagerung des nie mit Salzlösung behandelten Holzes festgestellt. Es muß also der Fluorwasserstoff im Holz in irgendeiner Form gebunden werden; sonst wäre die lange Beständigkeit des chemisch und biologisch nachweisbaren Fluorgehalts nicht erklärlich. Aus den Beobachtungen und Versuchen folgte, daß man mit gasförmigem Fluorwasserstoff holzerstörende Insekten und gewiß auch Pilze im Innern des Holzes abtöten kann. HF hat dabei den großen Vorteil, daß es dem Holz zugleich für längere Zeit einen vorbeugenden Schutz verleiht. Leider ist nicht allein der Umgang mit Fluorwasserstoffsäure gefährlich, sondern sie hat auch andere unangenehme Eigenschaften. Von ihrer schon vor fast 30 Jahren von Malencowicz<sup>10)</sup> empfohlenen Anwendung im Holzschutz kam man daher bald wieder ab. Für bestimmte Sonderfälle aber könnte sie in sachkundiger Hand als wäßrige Lösung oder zur Vergasung wohl von Vorteil sein.

### Die Beeinflussung der Eisenkorrosion durch Fluoride und Fluosilicate

Unter den Eigenschaften von technischer Bedeutung bedarf die Beeinflussung der Metallkorrosion einer besonderen Beachtung. Es ist bekannt, daß die neutralen bis schwach alkalischen Fluoride sowohl auf eiserne Tränkgefäße wie auf Eisennägel im Holz keine nachteilige, sondern sogar eine geringe schützende Wirkung haben, daß dagegen die Fluosilicate und in noch stärkerem Maße gewisse saure Hydrogenfluoride das Rosten des Eisens beschleunigen<sup>11, 12)</sup>. Wie groß die Unterschiede selbst innerhalb einer bestimmten Gruppe, beispielsweise bei Zinkfluosilicat allein oder als Hauptbestandteil enthaltenden Holzschutzmitteln des Handels sein können, zeigt Bild 4. Die in gleichem Zeitraum gebildeten Korrosionsprodukte verhalten sich hier beim vorteilhaftesten und beim ungünstigsten Präparat wie 1:35.

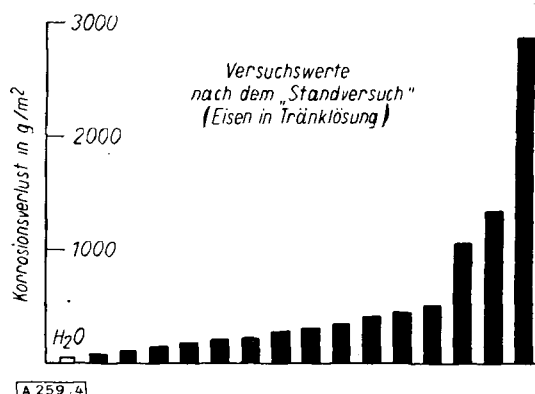


Bild 4  
Eisenkorrosion im „Standversuch“ bei 15 Zinkfluosilicat (allein oder als Hauptbestandteil) enthaltenden Holzschutzmitteln des Handels.

Vergleicht man auf Bild 5 die Korrosion an Eisenschrauben im Holz, das mit Zink-, Magnesium- und Aluminiumfluosilicat behandelt worden ist, so sieht man — und das steht in Übereinstimmung mit dem unmittelbaren Einfluß der Fluosilicat-Lösungen auf Eisen — wie die Zunahme der Korrosionsbeschleunigung von der Zink- über die Magnesium- zur Aluminium-Verbindung sowohl dem Ausmaß der Glasätzung wie der Berührungsgiftwirkung auf Insekten und damit der Abtötungsgeschwindigkeit entspricht<sup>3, 5, 6)</sup>. Offenbar ist die Zerfallsgeschwindigkeit und die verschieden große Bildung von freiem Fluorwasserstoff entscheidend. Dies und die besonders starke Rostbeschleunigung durch die Fluokieselsäure machen — neben möglicherweise noch anderen

Erklärungsmöglichkeiten — die recht verschiedene Korrosionsbeschleunigung durch die einzelnen fluosilicat-haltigen Schutzmittel des Handels verständlich und unterstreichen, wie entscheidend gerade der Gehalt an freier Fluokieselsäure für das Verhalten der Schutzmittel ist.

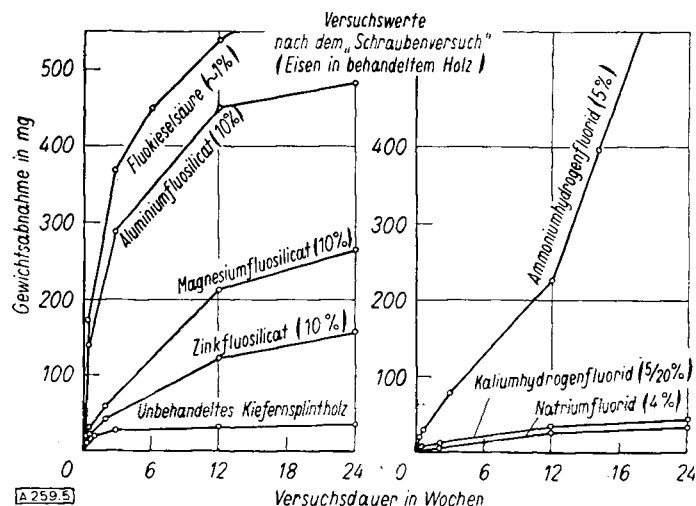


Bild 5  
Beeinflussung der Eisenkorrosion durch Fluosilicate und Fluoride im „Schaubversuch“ (Eisen in behandeltem Holz).

Auffallend sind die Ergebnisse für die Hydrogenfluoride<sup>13)</sup>. Während die Ammonium-Verbindung als Lösung wie im Holz eine sehr starke Beschleunigung der Eisenkorrosion bewirkt, wie man es, abgesehen vom  $p_H$  der Lösung, schon auf Grund der genannten Beobachtungen wegen der starken Fluorwasserstoff-Abgabe erwarten kann, beeinflusst Kaliumhydrogenfluorid weder in Lösung eingetauchte Eisenbleche noch Schrauben in behandeltem Holz, vielmehr ist bei Anwendung hoher Konzentrationen sogar eine gewisse rostschützende Wirkung zu beobachten. Das muß überraschen, da nach den Erfahrungen mit Tieren und der Glasätzung die Flußsäure-Abspaltung bei dieser Verbindung nicht geringer ist als bei der erstgenannten.

B. Schulze hat neben dieser zuerst von G. Schikorr und ihm aufgefundenen Tatsache<sup>12)</sup> angegeben, daß man auch im Falle der anderen sauren Bifluoride die Korrosionsbeschleunigung durch hinreichende Beimengung von Kaliumhydrogenfluorid oder von Alkalimonofluorid beseitigen könne<sup>13)</sup>. Unter den Monofluoriden trifft diese Angabe allerdings, wie neuere Versuche gemeinsam mit W. Wiederholt vom Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem gezeigt haben, offenbar nur für Kaliumfluorid zu. Beimengungen anderer Monofluoride zu Kaliumbifluorid können sogar zur Verschlechterung im Korrosionsversuch führen. Die Voraussetzung für den günstigen Erfolg scheint eine spezifische Deckschichtenbildung zu sein. Mit Ammonium zusammen indessen können leicht wasserlösliche Eisenverbindungen entstehen, so daß die Korrosion weitergeht. Die Zusammenhänge sind aber verwickelt und bedürfen gründlicher Klärung, für die bereits viel Mühe aufgewendet worden ist. Übrigens kann bei den Fluorverbindungen, bes. den Hydrogenfluoriden die früher nur in Glasgefäßen vorgenommene Prüfung im „Standversuch“ zu falschen Beurteilungen führen. Dafür hat kürzlich K. Stumpp wertvolle Beispiele gegeben (unveröffentlicht). Man erhält aber nur bei einem Teil der Verbindungen in Kunststoff-Gefäßen andere Werte.

Bei Untersuchung des Einflusses der Gasabgabe fluorhaltiger Holzschutzmittel auf Eisen, wie es ebenfalls zuerst B. Schulze und G. Schikorr getan haben, gelangt man zu einer anderen Beurteilung der Mittel. Hier wirkt Kaliumhydrogenfluorid infolge seiner starken Fluorwasserstoff-Abspaltung ungünstig. Auch Gemische von Kalium- und Ammoniumhydrogenfluorid verhalten sich nicht anders, als nach dem Ausmaß der Glasätzung und Tierschädigung zu erwarten wäre. Die überraschend günstigen Werte, die B. Schulze hierbei für ein bekanntes Hydrogenfluorid-Gemisch des Handels angibt, haben sich bei neueren Wiederholungen im MPA nicht bestätigen lassen. Vielleicht ist die weite Streuung der Ergebnisse bei dieser Prüfung die Ursache der Unterschiede. Indessen zeigte sich, daß bei dieser Versuchsanordnung

<sup>10)</sup> F. Bub-Bodmar u. B. Tilger, „Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis“. Berlin 1922.

<sup>11)</sup> G. Schikorr, „Über den Angriff von Holzschutzmitteln auf Eisen“. Wiss. Abhandl. Dtsch. Materialprüfungsanst. I, 5, 58–66 [1940].

<sup>12)</sup> G. Schikorr, B. Schulze u. B. Jolitz, „Über das Rosten von Eisen in getränktem Holz“. Korros. u. Metallschutz 18, 33–38 [1943].

<sup>13)</sup> „Neue Schutz- und Bekämpfungsmittel gegen holzerstörende Insekten und Pilze II“. Holzforsch. 3, 32–47 u. 97–117 [1947].

das vorher allein nicht geprüfte Ammoniumhydrogenfluorid unschädlich ist. Wahrscheinlich schützt die gleichzeitige Abspaltung von Ammoniak, das man deutlich riechen kann, das Eisen vor der schädlichen Wirkung der Flußsäure. Daß diese für die Verrostungsvorgänge ganz entscheidend ist, beweisen gerade die Ergebnisse des Gasversuches mit Flußsäure in geringen Konzentrationen, und sie rechtfertigen auch die bereits vorweggenommene Übertragung auf die anderen Angriffsbedingungen beim „Stand“- und beim „Schraubenversuch“. Wo im übrigen die Fluorwasserstoff-Ionen in Schutzmittelgemischen von an-

deren Verbindungen gebunden werden, kann zwar einerseits die eisenschädigende Wirkung günstigenfalls beseitigt werden, gleichzeitig sinkt aber zwangsläufig dabei die Abtötungsgeschwindigkeit<sup>2)</sup> und die Eindringtiefe beim Anstrich.

Es ist von erheblicher praktischer Bedeutung, die korrosionsbeschleunigende Wirkung der Fluosilicate bei Erhaltung ihrer guten toxischen Eigenschaften herabzusetzen oder zu beseitigen und nach Möglichkeit noch ihr Eindringvermögen zu verbessern. Über einen Weg zur Lösung dieser Frage soll später berichtet werden.

Eingeg. am 30. Januar 1950. [A 259]

## Versammlungsberichte

### Deutsche Bunsengesellschaft. 49. Hauptversammlung Marburg/Lahn

18. Mai 1950

Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen, begrüßte als Vorsitzender der Deutschen Bunsengesellschaft die erschienenen Teilnehmer (etwa 350), insbes. die Vertreter der Hessischen Regierung, unter ihnen als Vertreter des Hessischen Wirtschaftsministers Herrn Dr. Frowein-Wiesbaden; ferner den Rektor der Marburger Universität, Prof. Dr. Albrecht und den Oberbürgermeister der Stadt Marburg.

Es sprach sodann Dr. Frowein. Er schilderte die Lage der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung und zeigte die Schwierigkeiten, bes. auch auf dem Gebiet des Gewerblichen Rechtsschutzes, auf. Abschließend begrüßten der Rektor der Marburger Universität, Prof. Albrecht, sowie der Oberbürgermeister der Stadt Marburg, Herr Bleek, die Anwesenden und gaben ihrer Freude Ausdruck, die Tagungsteilnehmer in Marburg zu sehen.

W. LANGENBECK, Rostock: *Über den Chemismus der organischen Katalyse.*

Stoffe aus fast allen Verbindungsklassen können als Katalysatoren wirken oder als Zwischenstoffe auftreten. Bei den organischen Katalysatoren spielen die Kovalenzkatalysatoren (früher Hauptvalenzkatalysatoren genannt) und organische Schwermetallkomplexe die wichtigste Rolle. Kovalenzverbindungen sind als Zwischenstoffe thermodynamisch durchaus möglich. Es wird an einem neu gefundenen Beispiel der Umlagerung eines Osazons in ein Pyrazolon gezeigt, wie trotz der festen Bindung des Katalysators an das Substrat der Katalysator regeneriert wird. An weiteren Beispielen werden Nachweis und Isolierung der kovalenten Zwischenstoffe erläutert. Die Methode richtet sich nach dem Chemismus der einzelnen katalytischen Reaktionen. Besonders einfach und übersichtlich ist der Chemismus der katalytischen Dehydrierung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von o-Chinonen als Katalysatoren. Der Chemismus beruht auf dem Wechsel des o-Chinons zwischen der hydrierten und dehydrierten Stufe. Die katalytische Wirkung von Eisen-Ionen und ihrer Komplexe beruht auf dem Ladungswechsel der Ionen, daneben spielen Radikalketten eine Rolle. Bei der Wirkung organischer Katalysatoren ist zwischen der Tätigkeit der aktiven und aktivierenden Gruppen zu unterscheiden. Aromatische Ringsysteme haben die Fähigkeit, aktivierende Wirkungen auf die aktive Gruppe zu übertragen. Ein analoger Mechanismus ist bei einer Reihe von natürlichen Fermenten anzunehmen. Einige Kofenzyme sind zweifellos Kovalenzkatalysatoren. Dies gilt auch für die Pyridoxal-phosphorsäure. Die Übertragung der Aktivierung auf das Kofermment übernimmt die Proteinmolekel des Apofermments.

G. SCHEIBE, München: *Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften und Energieübertragung bei der Bildung Van der Waals'scher Molekeln.* (Unter Mitarbeit von D. Brück u. J. Strell).

Es wird am Beispiel der Protonenaffinität gezeigt, daß die Elektronenhülle einer Molekel als Ganzes aufgefaßt werden muß und einerseits die Protonenaffinität (Dissoziationskonstante), andererseits die Lichtabsorption bedingt. An einer Reihe von Monomethin-Farbstoffen, deren Lichtabsorption von 6000 Å bis 3900 Å variiert, wird festgestellt, daß die Summe der Lichtanregungsarbeit und der maximalen Nutzarbeit bei der Protonenanlagerung konstant bleibt über ein Gebiet, in dem das  $pK$  von + 8 bis - 10 läuft. Es lassen sich den einzelnen Zuständen (auch angeregten Zuständen) Formeln zuordnen. Die gewonnenen Ergebnisse erlauben auch eine quantitative Beziehung zwischen der Lichtabsorption und der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln anzugeben. Diese Gesetzmäßigkeiten sind die Wirkung einer Veränderung des Elektronengebäudes bei der Eildung der Van der Waals'schen Molekeln. Sie geben ein Verständnis für die Änderung chemischer Eigenschaften, wie sie bei der Anlagerung prostetischer Gruppen von Enzymen an die Trägerproteine auftritt. Auch hier besteht eine Beziehung zwischen der Änderung der Lichtabsorption und der Änderung der Protonenaffinität oder des Redoxpotentials. Besonderes Interesse verdienen Energieübertragungen, wie sie sich durch die Änderung der Fluoreszenzfähigkeit von Molekeln durch Bildung von Van der Waals-Molekeln dokumentieren. Es wird ein Modell angegeben, bei dem aus der Größe der  $\pi$ -Elektronenwolke auf die Widerstandsfähigkeit der Molekel gegen Stöße geschlossen werden kann und die Erscheinungen der Löschung und

der Weckung der Fluoreszenz erklärt werden können. Es wird gezeigt, daß die Erscheinungen der Energieübertragung starken individuellen Charakter tragen.

Am 19. Mai 1950

H. BROCKMANN, Göttingen: *Die chromatographische Adsorption farbloser Verbindungen und der Zusammenhang zwischen Konstitution und Adsorptionsaffinität.*

Es wird u. a. über eigene Untersuchungen über die chromatographische Trennung farbloser Verbindungen mit Hilfe fluoreszierender Adsorbentien berichtet. Es wird ein einfacher Monochromator<sup>1)</sup> vorgeführt, mit dem die Adsorptionszonen kurzweilig adsorbierender Verbindungen sichtbar gemacht werden können. An einem größeren Material werden Zusammenhänge zwischen Adsorptionsaffinität und Konstitution demonstriert. Für ein bestimmtes Adsorbens und Lösungsmittel lassen sich die funktionellen Gruppen nach ihrer Adsorptionsaffinität zu einer Reihe ordnen, die allgemeinere Gültigkeit hat. Diese Reihe ist für verschiedene Adsorbentien und Lösungsmittel verschieden. Es wurde eine Reihe von Testfarbstoffen zur Bestimmung der Aktivität von Adsorbentien ermittelt, die in ihrer Adsorptionsrangordnung nicht vom Adsorbens und Lösungsmittel abhängig sind. Es wurde gefunden, daß wasserfreies Kupfersulfat ein geeignetes Adsorbens zur Trennung von Azobenzol-Derivaten ist. Abschließend wird über die Herstellung neuerartiger Austauschadsorbentien berichtet.

G. HESSE, Freiburg/Br.: *Der zeitliche Verlauf der Adsorptionsvorgänge in der chromatographischen Trennsäule.*

Bei der Untersuchung der chromatographischen Trennung aus der Dampfphase fiel es zuerst auf, daß einige wenig aktive Adsorptionsmittel (Tonerde, Ton, Stärke) viel bessere Ergebnisse brachten als die bei der Adsorption von Dämpfen üblichen Stoffe Kieselgel und Aktivkohle. Der frühzeitige Durchbruch adsorbierbarer Stoffe mit dem Trägergas brachte uns auf den Gedanken, daß bei unseren Versuchen mit den isomeren Xylenen nicht die Unterschiede im Adsorptionsverhalten für eine Trennung zu gering, sondern die Adsorption selbst unvollständig oder zu langsam sei. Unter den Versuchsbedingungen (Höhe der Trennsäule 60 cm, Gasgeschwindigkeit 2 mm/sec) befindet sich jedes Teilchen 300 sec in Berührung mit dem Adsorptionsmittel im Rohr. Es war die Frage, ob diese Zeit ausreicht, damit jedes Teilchen überhaupt adsorbiert wird. Für eine gute Trennung muß man sogar fordern, daß sich die vollständige Adsorption schon im obersten Teil der Trennsäule, also in einer noch viel kürzeren Zeit vollzieht, weil nur dann eine Vielzahl von Adsorptionen und Elutionen möglich ist. Zur Messung der Geschwindigkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, wurde eine Methode entwickelt, die sich an die Dampfdichtebestimmung von Viktor Meyer anlehnt. Aus den erhaltenen Menge-Zeit-Diagrammen kann sowohl die Kapazität des Adsorbens als auch die Halbwertszeit entnommen werden (Versuchstemp. 156°).

	Kieselgel		Supersorbon-Kohle		Holzkohle	Tonerde	
	1,5–3 mm	fein	grob	fein		29 A	29 B
Kapazität . . . . .	6,5%	5,4%	33%	35%	15%	2,5%	5%
Halbwertszeit (sec)	85	28	30	12	14	1	19

Man sieht, daß bei grobem Kieselgel schon die Bedingung der einmaligen Adsorption nicht für alle Xylol-Molekeln erfüllt ist, wenn die Aufnahme am frischen Adsorbens nicht um Größenordnungen rascher geht als die Restaufnahme kurz vor der Sättigung. Dies konnte durch Ausmessen am oberen Ende der Kurven ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit den Trennversuchen sind feinkörnige Adsorptionsmittel besser als grobe und Tonerden besser als Kieselgel und Kohle. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivität und Halbwertszeit

<sup>1)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.