

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 81—88

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

8. März 1921

Aufgaben und Ziele der Imprägnierung von Holzmaschen für Überland-Zentralen.

Von Dr.-Ing. FRIEDRICH MOLL.

(Eing. 12.2. 1921.)

Die gesteigerte Verwendung von Holz und die Anforderungen, welche durch Abgaben an unseren deutschen Wald gestellt werden, machen zur Pflicht, alles zu tun, was zur längeren Erhaltung unseres Holzes dienen kann. Die deutsche Holzimprägnierungsindustrie hat sich seit fast einem Jahrhundert dieser Aufgabe praktisch gewidmet. In Gemeinschaft mit den Reichsbehörden, welche Holz im größeren Umfange verwenden, der Reichseisenbahnverwaltung und der Reichstelegraphenverwaltung, hat sie das hohe Ziel erreicht, daß wenigstens im Bereich dieser Behörden heute kein Stück Holz mehr im rohen Zustand verbaut wird, daß die mittlere Lebensdauer der Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen, welche roh kaum mehr wie fünf Jahre beträgt, heute auf das Dreißigfache gesteigert worden ist. Zweck der folgenden Zeilen soll es sein, die Erfahrungen, welche hier gemacht worden sind, weiteren Kreisen zugängig zu machen und gleichzeitig Aufklärung über das Wesen der Holzimprägnierung zu geben.

Das Ziel der Holzimprägnierung ist, diesem unsern wichtigsten Baustoffe eine längere Dauer zu geben, als er im natürlichen Zustand besitzt. Um die Fragen, welche hierbei auftauchen, verstehen zu können, muß man sich daher über das Holz selbst und über die Umstände, welche seine Dauer begrenzen, klar sein.

Holz, wie wir es vor uns sehen, scheint, abgesehen von einigen wenigen, bei Eichenholz z. B. als Poren erkennbaren Hohlräumen, eine dichte Masse zu sein. Daß Holz überhaupt imprägniert werden kann, setzt jedoch voraus, daß durch die ganze Masse Hohlräume vorhanden sind, welche mit dem Imprägnierstoffe angefüllt werden können. Unter dem Mikroskop bei etwa 500facher Vergrößerung sieht man, daß die Grundmasse aus stricknadelförmigen Gebilden von etwa 2 mm Länge und $\frac{1}{50}$ mm Breite und Dicke besteht.

Diese Gebilde sind hohl und heißen daher Zellen. Sie sind durch eine Art Leimschicht aneinander geklebt. Im Nadelholz sind zwischen diese Grundmasse noch lange, teilweise mit Harz gefüllte Kanäle eingelegt. Im Laubholz finden sich bedeutend zahlreichere auf dem Querschnitte meist schon mit bloßem Auge zu erkennende mitunter meterlange Gefäße. Wie kommt nun die Imprägnierungsflüssigkeit von der einen Zelle zu der anderen? Daß sie in den Gefäßen und leeren Harzgängen weiter geleitet wird, ist ja nicht auffällig. Bei ungenauer Beobachtung kann dadurch sogar eine Durchimprägnierung des Holzes vorgetäuscht werden, die tatsächlich gar nicht vorhanden ist.

Für die Verteilung des Imprägniermittels durch die Holzmasse ist dagegen immer nötig, daß dasselbe von einer Zelle in die andere wandern kann. Diese Möglichkeit wird durch die Tüpfelporen gegeben.

In den Zellwänden befinden sich nämlich an genau gegenüberliegenden Stellen winzige Kanäle, „Poren“. Die vorher erwähnte Leimschicht, welche die einzelnen Zellen zusammenklebt, wird jedoch nicht von diesen durchbrochen, sondern dort, wo die beiden Poren benachbarter Wände aufeinanderstoßen, erweitern sie sich. Über den dadurch gebildeten linsenförmigen Hohlraum spannt sich die Leimschicht als Mittellamelle. Genau in der Mitte trägt sie eine kleine Verdickung, den Torus. Alle Imprägnierstoffe müssen also durch den dünneren Rand dieser Mittellamelle hindurchgehen.

Das können aber nur echte Flüssigkeiten. Pulver, welche sich nicht richtig lösen, z. B. der als Pech im Teer sich absetzende freie Kohlenstoff, werden zurückgehalten und verstopfen bald die Gänge. Die Einrichtung der Tüpfelporen ist auch um deswillen wichtig, weil mit ihr verschiedene Vorgänge beim Boucherieverfahren zum Holzschutz und bei der Verkernung des Holzes zusammenhängen.

Das Boucherieverfahren besteht darin, daß durch den Stamm in der Längsrichtung mit Hilfe einer auf das Stammende gesetzten Kappe Imprägnierungsflüssigkeit durchgedrückt wird. Das Verfahren ist nur möglich bei frisch geschlagenem grünen Holze. Denn sowie das Holz zu trocknen anfängt, legt sich die Mittellamelle nach der einen oder anderen Seite an die Wand des Hohlräumes an und die Verdickung wird in den Kanal eingesaugt. Die zur Überwindung des hierdurch geschaffenen Widerstandes notwendige Zeit oder der Druck ist so groß, daß die Durchpressung in der Längsrichtung nunmehr praktisch nicht mehr möglich ist. Während die Fortleitungsgeschwindigkeit in der Längsrichtung bei frischem Holze etwa 1—2 m am Tage beträgt, sinkt sie bei trockenem Holze auf 1—2 cm.

Für jedes Imprägnierverfahren ist der Unterschied zwischen Splint und Kernholz wichtig. Jeder Baum braucht eine bestimmte Laubkrone für seine Lebenstätigkeit. Die Zuführung der Säfte wird durch die äußeren Schichten des Stammes, durch das Splintholz, bewirkt. Von einem bestimmten Alter ab vergrößert der Baum seine Laubkrone nicht mehr, dagegen setzt er Jahr für Jahr neue Zellschichten im

Stamme an. In demselben Umfange wie dies geschieht, werden dafür im Innern des Stammes Zellschichten aus der Saftleitung ausgeschaltet. Das geschieht eben durch den Verkernungsprozeß.

Harze, Gerbstoffe werden abgeschieden, durchsetzen zum Teil unter besonderen Färbungen die Zellwände und verkleben gleichzeitig die Tüpfelporen. Dadurch wird das Kernholz unwegsam. Wer von Kernimprägnierung spricht, zeigt so, daß er keine Erfahrung über Imprägnierung besitzt. Lediglich einige offene Gefäße und Harzgänge können noch Imprägnierungsflüssigkeit aufnehmen, aber auf die Umgebung ver-

breitet sie sich nicht mehr, und übt infolgedessen auch keine Schutzwirkung mehr aus. Aus diesen Betrachtungen geht nebenbei auch das Verfehlte solcher Holzschutzverfahren hervor, die darin bestehen, in den Kern von Hölzern Löcher einzubohren und mit irgendeinem wirklichen oder vermeintlichen Schutzstoffen zu füllen.

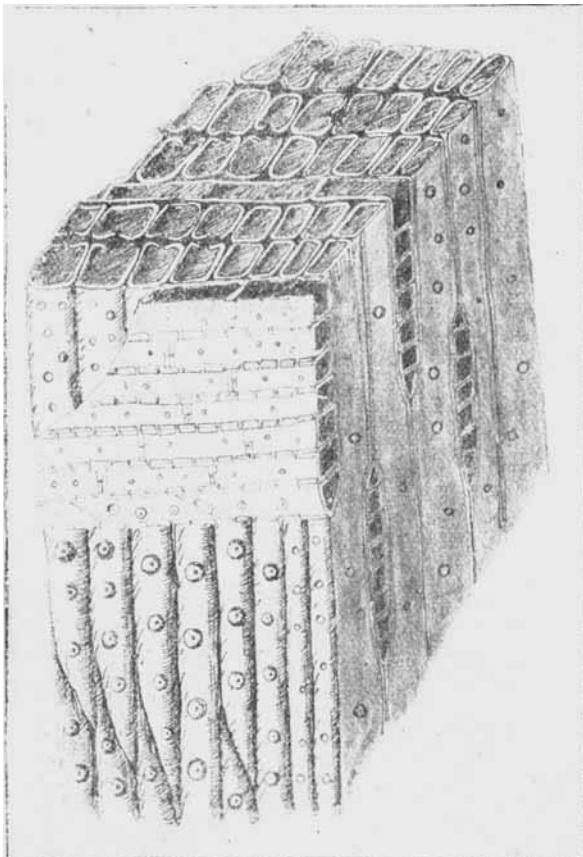


Abb. 1. Kiefernholz vergr.

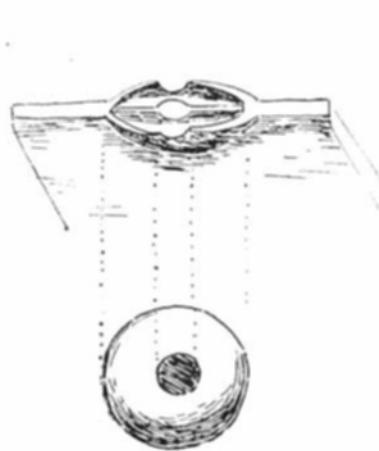
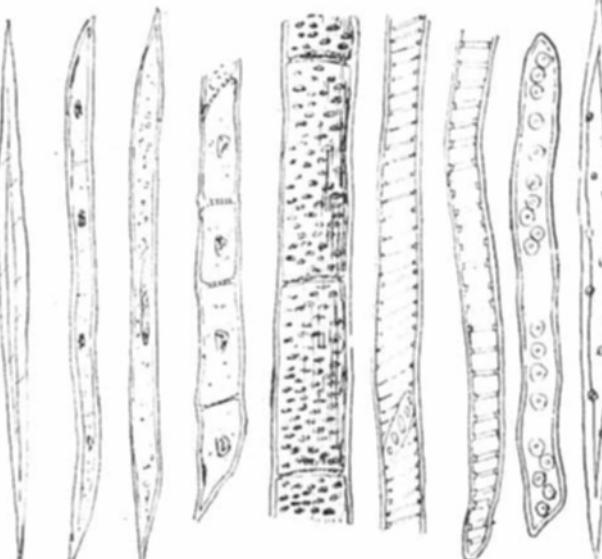


Abb. 2. Tüpfelpore von Kiefernholz.



Zellen von Laub- u. Nadelhölzern.

Ich möchte nun zu den Zerstörungsursachen übergehen:

Die wichtigste derselben, gegen welche wir unser Holz künstlich zu schützen suchen, ist die Fäulnis. Jede Fäulnis von Holz, wie sie sich auch äußern möge, ist ein Werk der Holz zerstörenden Pilze.

Diese kommen teils als Sporen, teils als ausgebildete Pflanzen in Gestalt der Myzelfäden an das Holz heran. Die Pilze bauen die Holzmasse selbst ab und verarbeiten sie zu ihrer Nahrung. Da sie Pflanzen sind, so haben sie im allgemeinen auch dieselben Lebensbedingungen wie jede andere Pflanze. Sie müssen Luft, Feuchtigkeit und eine bestimmte Wärme haben, um gedeihen zu können. Wenn diese vorhanden sind, so ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle damit zu rechnen, daß sie sich bald auf dem Holz ansiedeln. Jahrhunderte lange Erfahrungen haben gezeigt, daß es praktisch unmöglich ist, durch Trocknen oder Überzüge, Austriche usw. diese Lebensbedingungen dauernd auszuschalten. Um den Holz zerstörenden Pilzen ihre Arbeit unmöglich zu machen, bleibt in der Praxis, wie eine ebenfalls bald hundertjährige Erfahrung gezeigt hat, nur der Weg übrig, das Holz mit solchen Stoffen zu durchtränken, welche auf lebende Pflanzen und damit auch auf die Pilze als Gifte wirken. Das ist aber das Wesen der Holzimprägnierung.

Nächst den Pilzen sind die tierischen Feinde des Holzes zu beachten. Sie sind zwar auf dem Lande bei uns nicht derartig einflußreich wie die Fäulnis. Dagegen haben wir bei unseren Wasserbauholzern durch die Bohrmuscheln und Bohrkrebse sowie in südlichen Ländern durch die Termiten außerordentlich zu leiden. In einigen Gegenden Deutschlands haben in letzter Zeit verschiedene Käferarten an Häusern und Telegraphenstangen merkliche Schaden angerichtet.

In Häusern und Möbeln ist wohl am bekanntesten der kleine Klopfkäfer oder die Totenuhr. Die Tierchen gehen auch an Mehl und Vorräte, und, wo sie sich einmal eingenistet haben, sind sie sehr unangenehm. Kleinere Sachen wird man, um die Tiere zu töten, in verschließbare Gefäße hineinstellen und darin ausräuchern. In Häusern bemerkt man meistens einen etwa 2 cm langen Bockkäfer. Wenn der Schaden beträchtlich wird, so ist ein sehr zweckmäßiges Verfahren, das z. B. in Möbeln und Speichern mit gutem Erfolge angewendet wurde, das Ausräuchern mit Blausäure. Dies erfordert natürlich gewisse Sachkenntnis zu seiner Anwendung. Wo man mit dem Käferfraß von vornherein zu rechnen hat, da kann man das Holz sehr wirksam durch Imprägnierung mit Teeröl oder mit Arsenik schützen.

Arsen wird zweckmäßig mit Pilzschutzmitteln vermischt, weil es unter dem Einfluß einer Art Schimmelpilze Arsenwasserstoff, ein schweres Gift, entbinden kann. Durch Zusatz von Fluornatrium oder Sublimat wird die Zersetzung jedoch unmöglich gemacht. Die erste Verbindung ist in der Praxis durch die Grubenholzimprägnierung und die Rüters Werke, die zweite ist von Dr. Moll eingeführt worden.

Die Termiten oder weißen Ameisen sind schon seit uralten Zeiten als Feinde des Holzes bekannt. Im Kullawagga, dem Buch der Vorschriften für die buddhistischen Mönche, welches etwa 400 Jahre vor Christi entstand, steht: „Die Türhände wurden durch weiße Ameisen zerfressen, da fiel die Tür nieder.“ Sie erzählten es dem Erhabenen. „Ich erlaube euch ihr Mönche, Türpfosten von Mörtel.“ Aus einer anderen Weltgegend, aus Westindien, finden sich folgende Angaben in den Annalen der Franziskanermönche der Insel St. Domingo vom Jahre 1516: „Es erschienen auf St. Domingo und Portoriko soviel schlimme Ameisen, daß der ganze Boden bedeckt war. Man nannte sie Holzläuse, weil sie sich von weichem Holz nährten, das sie völlig zerstörten. Wenn sie erst den Boden eines Hauses gewonnen haben, so ist es in kurzer Zeit um das Zimmerwerk geschehen. Die Väter des heiligen Franziskus machten bei dieser Gelegenheit eine Erfahrung, welche glückte, aber welche bis dahin anscheinend noch niemand kannte. Sie strichen 3 oder 4 Pfund Quecksilbersublimat auf den Boden ihres Konvents. Alle Ameisen, wenn sie daran rührten, starben sofort.“

Die Termiten werden im Volksmunde weiße Ameisen genannt. Bautechnische Maßnahmen gegen die Termiten, welche auch in Südeuropa bis Wien und Bordeaux vielen Schaden angerichtet haben, sind schlecht zu treffen. In den Tropen setzt man gelegentlich Häuser auf Steinpfeiler. Das ist aber nur ein Notbehelf, der für Eisenbahnswellen, Telegraphenstangen usw. nicht benutzt werden kann.

Außerordentlich wirksam ist in diesem Falle die Imprägnierung mit Teeröl gewesen. Ich betone noch einmal die Imprägnierung, dagegen nicht Anstriche mit Karbolineum usw. Ich habe Gelegenheit gehabt, eine Eisenbahnstrecke in Westafrika zu besuchen, deren Schwellen gestrichen waren und in allen möglichen Reklamen als Paradebeispiel vorgeführt wurden. Schon ein Jahr nach dem Anstrich war der größte Teil der Schwellen schwer beschädigt.

Für viele Zwecke ist die Imprägnierung mit Teeröl nicht möglich. Hier hat man in den Tropen die denkbar besten Erfahrungen mit dem Arsenik gemacht. Sämtliche der zahllosen Geheimmittel gegen Termiten sind mit Arsenik zusammengesetzt. Für die Verwendung in Häusern, Schuppen usw. halte ich aus dem vorhin genannten Grunde der Entbindung von Arsenwasserstoff die Zuminischung von Sublimat oder Fluornatrium für notwendig.

Im Meere haben wir vor allem mit der Bohrmuschel, dem Teredo, zu rechnen. Dieser ist schon im Altertum gut bekannt gewesen. In der Bibel heißt es von ihm „Wie der Wurin das Holz, so verdirt ein gehässiges Weib den Mann“. Auch die germanischen Seefahrer, die Wikinge, hatten anscheinend schon früh mit dem Tiere Bekanntschaft machen müssen. In dem Bericht über die erste Amerikafahrt ger-

manischer Helden, der Geschichte von Carlsemme und Eirick, dem Roten, welche aus dem Jahre 1025 stammt, ist zu lesen:

„Dann wurde Bearne Grimalson in die irische oder Grönland-See getrieben und kam in die Wurmsee, und bevor sie es wußten, wurde das Schiff unter ihnen von Würmern zerfressen. Sie besprachen sich dann, was man tun solle. Sie hatten ein Beiboot, welches mit Robbentran geteert war. Die Leute sagen, daß der Schalenwurm nicht in Holz bohrt, welches heiß damit überstrichen ist.“ Nach dem Auftreten des Wurmes im Jahre 1730 an der holländischen Küste fingen



Abb. 3. (Bohrmuschel) Teredo, nat. Gr.

die Hafen- und Schiffbaumeister mit ihm als einem nicht zu unterschätzenden Feinde des Holzes zu rechnen an.

Der Teredo ist trotz seiner wurmförmigen Gestalt eine echte Muschel, nur daß das Tier, welches in seiner Jugend noch vollständig rund ist, später aus den Schalen herauswächst und immer länger wird. Als kaum Stecknadelkopf großes Pünktchen setzt sich der junge Teredo hinter Holzfäserchen und fängt durch auf- und zuklappende Bewegungen seiner Schalen an, sich in das Holz hineinzuschaben. Im Laufe eines Jahres wächst er zu seiner vollen Größe von 15–30 cm. Der Gang wird immer weiter und länger. Wenn sich so Hunderte von Tierchen an einen Pfahl ansetzen, so ist es wohl verständlich, daß Pfähle von 30 cm Durchmesser im Laufe von einem bis zwei Jahren vollständig durchgefressen werden. Gegen die Bohrmuschel hat man im Teeröl ein sicheres Schutzmittel gefunden. In südlichen Gewässern wird es notwendig, auf 1 cbm Holz hier von 15 bis zu 250 kg zu geben. An unseren deutschen Küsten kann man mit 120–150 kg auskommen. Ich habe zwar auch vollständig mit Teeröl durchimprägnierte Holzer gesehen, die vom Bohrwurm angegangen waren und habe die Würmer darin eigenartig braun gefärbt gesehen, das ändert aber an der Tatsache nichts, daß diese Imprägnierung von außerordentlichen Werten für die Erhaltung des Holzes ist. Maßgebend können uns nicht einzelne Fälle sein, sondern der Durchschnitt, und dieser läßt besonders auf Grund der umfangreichen Erfahrungen in Hafenbauten Amerikas erkennen, daß man für rohekieferne Pfähle in Gewässern, wo der Teredo haust, mit einer Durchschnittsdauer von 4–5 Jahren zu rechnen hat, während man mit Teeröl imprägnierten eine solche von 25–30 Jahren erreicht.

Mit den Bohrmuscheln zusammen werden sehr häufig kleine Krebse gefunden. Diese sind erst verhältnismäßig spät beobachtet



Abb. 4. Holzzerstörende Krebse (Chelura).

worden. Genauer untersucht wurden die Tiere und ihre Beschädigungen in den Jahren 1800 bis 1813 bei der Erbauung des Leuchtturms von Bellrock. Es fand sich hierbei, daß man es im wesentlichen mit einer etwa 3 mm langen Asselart und mit einer nicht viel größeren Flohkrebssart (Chelura) zu tun habe. Auch gegen diese Tiere hat sich die Imprägnierung mit Teeröl als vollkommen ausreichend und wirksam erwiesen.

Ich möchte nun im Anschluß hieran einige theoretische Fragen der Holzimprägnierung, die für das Verständnis derselben und ihrer Wirkung von Bedeutung sind, kurz behandeln.

Der technische Zweck der Imprägnierung ist, ein Stück Holz mit einer Masse anzufüllen, welche es vor Fäulnis schützt. Es war schon gesagt, daß das Schutzmittel, um in das Holz einzudringen, eine echte Flüssigkeit sein muß. Die Tüpfelmembran filtriert jede durch sie passierende Lösung, wie es z. B. ähnlich aus der Dialyse von Zuckerslösungen bekannt ist. Man kann annehmen, daß bei deutschem Kiefernholz, dem Normalholz für Masten und Schwellen beim Einlagern in Wasserlösungen die Lösung im Verlaufe von acht Tagen 6–8 mm tief eindringt. Im Zylinder unter Druck von rund 8 Atmosphären gelingt es im Laufe einer Tränkungsdauer von etwa 6 Stunden, eine Lösung vielleicht 4–5 cm tief einzupressen, d. h. bei Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen den ganzen Splint zu durchtränken. Das Kernholz ist, wie schon früher bemerkt worden ist, auch durch stärkere Drucke praktisch nicht zu durchtränken, weil in ihm die Tüpfelmembranen durch die Kernstoffe unwegsam gemacht sind.

Ceteris paribus würde also die Druckimprägnierung das bessere sein. Aber der Ingenieur kann nicht allein danach urteilen, was hinsichtlich der technischen Ausgestaltung das kompliziertere ist, sondern muß vor allem die Wirtschaftlichkeit in Rücksicht ziehen. So kommt es, daß das verhältnismäßig primitive Verfahren des Einlagerns bis heute seine volle Gleichberechtigung behauptet hat. Nur haben sich je nach den besonderen Anforderungen besondere Gebiete herausgebildet, für welche diese beiden Verfahren vorwiegend in Anspruch genommen werden. Das Einlagerungsverfahren, welches nach dem, der es zuerst in größerem Umfange anwandte, dem Engländer Kyan: Kyanisierungen genannt wird, gibt gute Resultate mit genügend kräftigen Schutzstoffen, wie Sublimat, schwächer, wie Kupfervitriol und Zinkchlorid, haben stets Mißerfolge gegeben. Zwei Eigenschaften sind es vor allem, die das Quecksilbersublimat sowohl gut, wie zweckmäßig erscheinen lassen. Es ist in ganz ungewöhnlichem Maße antiseptisch kräftig und wird hierin nur von Silbersalzen erreicht, und es ist schwer löslich. Wenn das Salz einmal durch osmotische Vorgänge von der gequollenen Zellwand aufgenommen worden ist, so ist es nur schwer daraus wieder zu entfernen, so schwer, daß von einigen Seiten chemische Reaktionen, etwa die Bildung komplexer Verbindungen angenommen werden. Ich neige mehr zur Anschauung, daß wir es mit einem kolloidchemischen Vorgange zu tun haben. Die Zellmembran enthält stets in ihren Molekularinterstitien Wasser. Nun tritt das Imprägniermittel hinzu, welches aus der Wasserlösung eines Salzes besteht. Wir haben also ein System, in welchem auf der einen Seite Imbitionswasser mit sehr geringem Gehalt, auf der anderen Seite das Lösungswasser des Schutzstoffes mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Salzen steht. Die Konzentration in beidem muß sich ausgleichen, d. h. ein Teil der Imprägniersalze muß in die Zellmembran einwandern.

Nach der Imprägnierung wird das Holz getrocknet. Das Imbitionswasser verdunstet zum großen Teile. Wenn nun Regen usw. auf die Oberfläche trifft, so muß dieser erst in die Zellen des Holzes eindringen, dann die Zellwände durchtränken und einen Teil des in ihnen abgelagerten Salzes zur Lösung bringen. Endlich muß dann zwischen dieser Lösung in der Zellwand und dem freien Wasser in den Hohlräumen wieder der Konzentrationsausgleich stattfinden. Es ist leicht zu sehen, daß dieser Vorgang sehr viel langsamer vor sich geht, als etwa ein Ausgleich zwischen dem außen auftretenden Regen und einer im Innern der Zellhohlräume noch vorhandenen Lösung von Salzen, wie es unmittelbar nach einer Salzimprägnierung der Fall ist. Praktische Erfahrung hat daher schon lange gelehrt, daß sorgfältige Trocknung des Holzes nach der Imprägnierung von ausschlaggebender Bedeutung für den Erfolg der Imprägnierung ist. Was eben von Salzlösungen gesagt worden ist, kann auch auf Teeröl usw. bezogen werden, nur daß dort die Vorgänge nicht ganz so einfach sind.

Über die Wirksamkeit der verschiedenen Imprägnierungsstoffe hat man sich seit langem durch „Kulturversuche“ auf Gelatine, Holz usw. ein Urteil zu bilden versucht. Die Versuche werden so angestellt, daß man einer bestimmten Menge Nährboden bestimmte Salzmengen zusetzt, und dann mit dem Myzel von Pilzen impft. Je nach der Konzentration des Salzzusatzes wird der aufgeimpfte Pilz absterben oder weiter wachsen. Die Grenzkonzentration ergibt dann das Vergleichsmaß für die „Giftigkeit“.

In der Praxis wird die Wirksamkeit einer Imprägnierung danach bemessen, wie lange eine bestimmte Salzmenge die Einheit des Holzes frei vom Pilzwachstum zu erhalten vermag, d. h. der Zeitablauf der Giftwirkung. Allerdings muß bemerkt werden, daß weder die erste

Art der Bemessung der Giftwirkung noch die zweite praktische, theoretisch einwandfrei ist. Jeder chemische Vorgang, und auch die Giftwirkung ist als solcher aufzufassen, ist von der Temperatur und der Konzentration der einzelnen Komponenten abhängig. Z. B. verläuft die Zersetzung von Grubenholz unter Tage sehr viel schneller wie die von Schwellen und Telegraphenstangen. Der Einfluß der Temperatur entspricht ganz allgemein dem für chemische Umsetzungen gültigen Gesetz von Arrhenius. Innerhalb der normalen Grenzen, bei welcher ein Pilzwachstum überhaupt möglich ist, d. h. zwischen etwa 0° und 40° fand Arrhenius, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Umsetzungen durch eine Temperaturerhöhung um je 10° annähernd verdoppelt. Rohes Holz in Gestalt von Kieferntelegraphenstangen (mittlere Lufttemperatur auf der Erdoberfläche von 10°) hält etwa 5 Jahre, in der Grube bei mittlerer Temperatur von 30° kaum 1 Jahr.

Durch die Laboratoriumsprüfung wird festgestellt, welche Konzentration sicher genügt, während der Beobachtungszeit den Nährboden pilzfrei zu halten oder einer mit ihm in Berührung gebrachten Myzelmenge das Wachstum auf diesem unmöglich zu machen. Wir nehmen also die Salzmengen und die Myzelmengen als unveränderliche Größen an. In der Praxis sind beide dagegen sehr veränderlich. Das Salz wird aus dem Holz ausgewaschen, andere Stoffe verdunsten. Nach und nach werden die Schutzstoffe auch durch das holzangreifende Pilzmyzel fortgeführt. Das Myzel stirbt zwar bei dem ersten Auftreten, aber aus der Luft treffen fortgesetzt neue Sporen und aus dem Boden neue Myzelmengen auf. Dieser Vorgang setzt sich solange fort, bis die auftretenden Pilzfäden nicht mehr durch die im Holze gelagerten Salzmengen neutralisiert werden können. Von diesem Zeitpunkt ab fängt das Holz zu faulen an. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die etwa zur Erzielung einer bestimmten Lebensdauer des Holzes benötigten Mengen an Schutzstoffen in ganz anderen Verhältnissen zueinander stehen können und müssen, wie das Verhältnis der im Laboratorium ermittelten Giftwirkung der einzelnen Stoffe zueinander beträgt. Aus diesem Grunde kann ein Laboratoriumsversuch nur dann von Wert sein, wenn er durch praktische Beobachtungen kontrolliert und korrigiert werden kann.

Für die Aufklärung der Vorgänge bei der Holzimprägnierung ist von großer Bedeutung das Gesetz der additiven Eigenschaften der Ionen. Dieses besagt, daß nicht die ganzen Salze, sondern bestimmte Anteile von ihnen, die Ionen, Träger bestimmter Eigenschaften sind. Solche spezifischen Eigenschaften der Ionen, welche für die Holzkonserverierung von Wichtigkeit sind, sind die Giftwirkung auf Pflanzen, die Giftwirkung auf Tiere, die feuerdämpfende Wirkung. Jedes Ion behält im allgemeinen seine Eigenschaften unbeeinflußt durch die anderen neben ihm in der Lösung befindlichen Ionen. In der Praxis macht man von diesem Gesetz besonderen Gebrauch bei der Herstellung von Salzgemischen, um durch eine Imprägnierung verschiedene Wirkungen zu erzielen. Als Beispiel führe ich an:

A. Die Vereinigung von Schutz gegen Pflanzen und Tiere. Gegen Fäulnis ist eins der schärfsten Schutzmittel das Quecksilbersublimat mit dem wirksamen Ion Quecksilber. Gegen Tiere (Käfer, Termiten) ist das Arsen-Ion hochwirksam. Eine Vereinigung beider wird durch das D. R. P. Nr. 310875 (Dr. Moll) herbeigeführt.

B. Schwammschutz und Feuerschutz.

Die wichtigsten Patente in dieser Beziehung sind die von Wolmann, in welchem Fluornatrium mit dem gegen Pilze wirksamen Fluor-Ion mit Ammonverbindungen, in welchen das Ammon-Ion die Feuerschutzwirkung ausübt, gemischt sind.

C. Einwirkung auf verschiedene Pilzarten.

Die Versuche haben gezeigt, daß verschiedene Pilzarten sich gegen die verschiedenen Salze verschieden verhalten, d. h. daß sich die Reihenfolge und das Stärkeverhältnis der Giftwirkung mit der Pilzart, auf welche geprüft wird, ändert. Praktischen Ausdruck hat diese Beobachtung ebenfalls in einigen Salzmischungen von Ingenieur Wolmann, welche zur Grubenholzimprägnierung gebraucht werden, gefunden. In neuerer Zeit bestehen diese Gemische in der Regel aus Fluornatrium und einer organischen Verbindung wie Dinitro-Phenol-Natrium. Auch die Mischung von Quecksilbersublimat und Fluor-Natrium (D. R. P. Nr. 290186) kann hier eingeordnet werden.

D. Eindringen der Salze in Holz.

Das Quecksilbersublimat ist zwar unser wirksamstes Schutzmittel, wird aber von der Holzfaser fest angezogen, so daß es verhältnismäßig wenig in die Tiefe eindringt. Im Gegensatz zu ihm dringt das Fluornatrium sehr weit in die Tiefe ein. Durch Mischung beider kann die Wirkung des reinen Quecksilbersublimats in sehr wirkungsvoller Weise durch die Tiefenwirkung des Fluornatriums ergänzt werden.

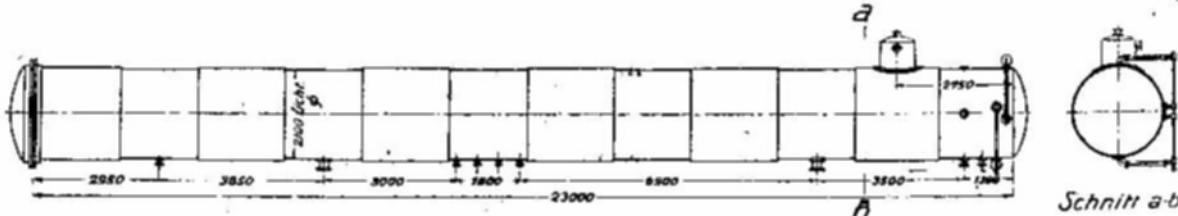


Abb. 5. Imprägnierzylinder. Von Wolmann.

Dies geschieht in dem von der deutschen Reichspostverwaltung zurzeit allein benutzten Verfahren der „verbesserten Kyanisierung“.

Die Wirkung der Holzkonservierung drückt sich in der Verlängerung der Dauer aus. Der Gewinnung praktischer Zahlen für die Bewertung der einzelnen Schutzverfahren steht die Schwierigkeit entgegen, genügend gleichmäßiges Beobachtungsmaterial in genügend großem Umfange zu erhalten. Entweder ist, wie bei Bauholz, das Material sehr verschieden beansprucht, oder wie bei Grubeholz ändern sich die für das Pilzwachstum ausschlaggebenden Faktoren, Feuchtigkeit und Temperatur, von einer Baustelle zur andern, oder, wie bei Eisenbahnschwellen, überwiegen die mechanischen Beanspruchungen. Das beste Material zur Beurteilung des Wertes der Imprägnierung liefern uns die Aufzeichnungen der Telegraphenverwaltungen über ihre Masten. Zwar sind auch diese Aufzeichnungen sehr verschieden geführt und nicht immer genau, zwar sind auch je nach den Abmessungen, der Gegend usw. die Verhältnisse schwankend, aber besonders die europäischen Verwaltungen haben doch sehr gute Grundlagen in ihren Statistiken geschaffen. In Deutschland, Österreich, England und Frankreich erstrecken sich die Beobachtungen auf etwa 20 Millionen kieferne und fichtene Masten. Hier von sind gegen 200000 mit Chlorzink imprägniert, fast

15 Millionen mit Kupfervitriol nach dem Boucherieverfahren behandelt, gegen 3 Millionen kyanisiert (mit Sublimat getränkt) und etwa 4 Millionen mit Teeröl imprägniert. Die mittlere Dauer der rohen Stangen ist etwa 5 Jahre, die der Boucheriestangen ziemlich genau 14,5 Jahre, die der mit Chlorzink imprägnierten 12,1 Jahre. Diese Stangen haben auf den cbm Holz etwa 10 kg Chlorzink, oder 6 bis 10 kg Kupfervitriol erhalten. Die mit Teeröl vollimprägnierten Masten ergeben im Mittel gegen 30 Jahre, die nach dem Rüpingverfahren mit 60 kg Öl auf den cbm imprägnierten etwa 18 Jahre. Die Kyanisierung hat bei einem mittleren Verbrauch von 0,9 kg Sublimat auf den cbm Holz eine mittlere Dauer von 16,5 Jahren gegeben. Die mit Fluornatrium im Gemisch mit Phenol- und Kresolverbindungen imprägnierten Maste (Verfahren der Rüterswerke und Grubeholzimprägnierung) lassen nach den bisher vorliegenden Zahlen ein ähnliches Ergebnis erwarten. Die verbesserte Kyanisierung, bei welcher dem cbm Holz rund 1 kg Sublimat und 1 kg Fluornatrium zugeführt werden, läßt ebenfalls auf Grund der an ähnlichen Verfahren gewonnenen Zahlen eine mittlere Dauer von 18,5 Jahren erwarten. Im großen ganzen verlängern also sorgfältig durchgeführte Imprägnierungen die Dauer des Holzes auf das 3- bis 4 fache.

[A. 23.]

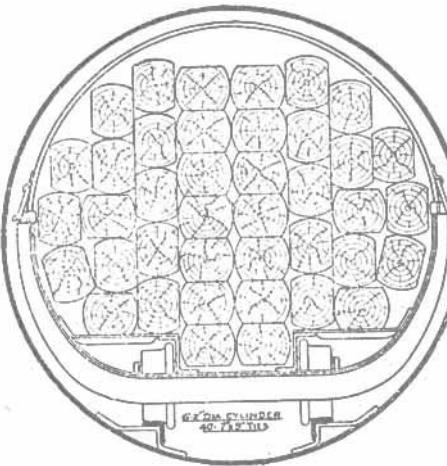


Abb. 6. Querschnitt eines Imprägnierzylinders der Rüterswerke.

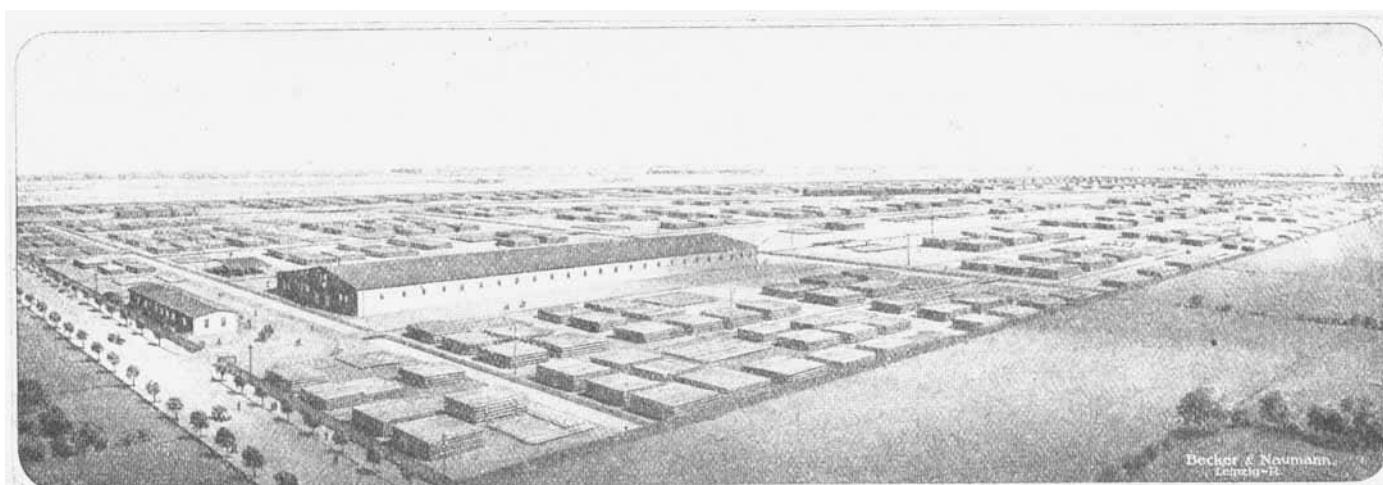


Abb. 7. Ansicht des Kyanisierwerkes Küstrin, Kupsch & Seidel, G. m. b. H.

Das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dr.-Ing. KURT KLEYLEIN.

(Schluß v. S. 80.)

An diese Versuche mit reinen Substanzen schließen sich nun einige

Versuche mit technischem Ausgangsmaterial.

Im fertigen Superphosphat sind neben Monoaluminiumphosphat, freier Phosphorsäure und Gips, wie schon angegeben, auch noch unaufgeschlossenes $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{O}_8$, event. auch CaHPO_4 , und vor allen Dingen freie Schwefelsäure vorhanden, welche teils fördernd, teils hindernd auf das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure einwirken. Der Aufschluß mit technischem Rohmaterial wird also vielleicht ein etwas anderes, aber richtigeres Bild geben als wie Versuche mit den reinen Substanzen.

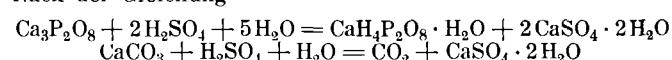
Der Grundaufschluß.

Es ist eine jedem Superphosphat-Fachmann bekannte Tatsache, daß sich die Verhältnisse des Kammeraufschlusses nicht im Laboratorium nachahmen lassen. Man ist also in der Praxis gezwungen, mit ganzen Kammerfüllungen Probeaufschlüsse unter Variation der Menge und der Konzentration der Säure zu machen, da mit einer Säureberechnung nach der chemischen Formel nichts anzufangen ist.

Unsere Bemühungen ließen also zunächst darauf hinaus, reproduzierbare Laboratoriumsaufschlüsse zu erlangen und dann erst wurde der Einfluß der Zusätze auf den Rückgang studiert.

Um ein von Sesquioxiden möglichst freies, gut aufschließbares Ausgangsmaterial zu haben, wurde ein entleimtes Knochenmehl gewählt. Da dieses noch faserige und horngige Bestandteile enthielt, wurde es fein gesiebt und dann nochmals innig durchmischt. Die Analyse ergab: $31,01\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $3,42\% \text{ CO}_2$, $0,34\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Nach der Gleichung



würden für 100 g des angewandten Materials, wenn man nur den Gehalt an P_2O_5 und CO_2 berücksichtigt, 53,4 g H_2SO_4 (100%ig) erforderlich sein. Da sich nach den Erfahrungen der Industrie¹¹⁾ beim Aufschluß von Knochenmehl die Anwendung einer Säure von 55° Bé als günstig erwiesen hat, so würden für 100 Teile Knochenmehl 76,4 Teile Säure von 55° Bé notwendig sein. Beim Fabrikaufschluß hat sich die Menge von 74 Teilen 55grädiger Säure als ausreichend für einen guten Aufschluß erwiesen; deshalb wurde dieses Verhältnis auch als Grundlage für die Laboratoriumsaufschlüsse benutzt.

Beim Fabrikaufschluß entwickeln sich beim Zusammischen von Rohphosphat mit Schwefelsäure namentlich bei karbonatreichen Rohmaterialien, bedeutende Reaktionswärmen. Die in die Kammer einfließende Masse dürfte etwa eine Temperatur von 120° haben. Bei dieser Temperatur geht also die Umsetzung in der Hauptsache vor sich.

Beim Laboratoriumsaufschluß glückt es nun nicht, diese Temperaturverhältnisse zu reproduzieren oder festzuhalten. Reine Mineralphosphate reagieren in der offenen Porzellanschale ganz träge, weil die Reaktionswärme zu schnell abgegeben wird und die Reaktionstemperatur nicht aufrecht erhalten werden kann; man hilft deshalb durch Erwärmen auf dem Wasserbade nach. Besser gelingt der Aufschluß von karbonathaltigen Phosphaten, weil die starke Wärmeentwicklung der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ hier förderlich wirkt. Anders verhält sich der Aufschluß von Knochenmehl. Mischt man 100 g Knochenmehl mit 74 Teilen 55grädiger Säure in einer Porzellanschale, so tritt alsbald eine so heftige Wärmewirkung ein, daß der größte Teil des in der Säure enthaltenden Wassers verdampft und die verbleibende Flüssigkeitsmenge nicht mehr ausreicht, alles Material zu

¹¹⁾ Schucht, Superphosphat S. 92.