

**Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem**

Heft 86

Juli 1956



Holzschutz

Veröffentlichungen aus der
Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für forstliche Mykologie und Holzschutz Hann. Münden

Berlin 1956

*Herausgegeben
von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem*

Im Buchhandel zu beziehen durch den Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg
Auslieferung: Berlin SW68, Lindenstraße 44-47 (Westberlin)

Inhalt

	Seite
K ö r t i n g , A., Über die quantitative Fluorbestimmung im Holz als Bewertungsmöglichkeit für praktische Holzschutzmaßnahmen im Bauwesen	3
Z y c h a , A., u. H e r b o l d , F., Die Schutzsalzaufnahme von Fichten-Masten bei der Tränkung im Saftverdrängungs-Verfahren	33
Z y c h a , H., u. H ä r t e l , W., Zur Frage der Holzimprägnierung mit Kupfersulfat	49

Über die quantitative Fluorbestimmung im Holz als Bewertungsmöglichkeit für praktische Holzschutzmaßnahmen im Bauwesen¹⁾

(Mit 8 Abb. u. 15 Tab.)

Von

A. K ö r t i n g

Institut für forstliche Mykologie und Holzschutz Hann. Münden

Inhalt

- I. Einleitung
- II. Untersuchungen an einem BF-Salz
 - 1. Material und Methodik
 - 2. Bei der Bewertung der Analysenergebnisse zu berücksichtigende Gesichtspunkte
 - a) Die Verteilung des Fluors im Holz
 - b) Die Abnahme des Fluorgehaltes im Holz
 - c) Schlußfolgerungen
 - 3. Untersuchungen in der Praxis
- III. Untersuchungen an einem SF-Salz
 - 1. Material und Methodik
 - 2. Versuchsergebnisse
 - a) Die Verteilung des Fluors im Holz
 - b) Die Abnahme des Fluorgehaltes im Holz
- IV. Zusammenfassung
- V. Literatur

I. Einleitung

Die Möglichkeit einer Nachprüfung von Holzschutzmaßnahmen auf Art und Dosierung der verwendeten Präparate ist von erheblicher praktischer Bedeutung. Während in anderen Sparten der Schädlingsbekämpfung der Erfolg oder Mißerfolg einer Arbeit im allgemeinen alsbald nach ihrer Durchführung offenbar wird, verstreichen im Holzschutz unter Umständen mehrere Jahre, bis der Wert einer Maßnahme erkennbar ist. Das gilt insbesondere für die vorbeugende Schutzbehandlung des Holzes. Aber auch bei der direkten Bekämpfung im Holzinneren lebender Schädlinge kann mit einer schlagartigen Abtötung nicht gerechnet werden. Es ist daher kein Zufall, daß von dem, im ganzen gesehen, zweifellos ehrlich und einwandfrei arbeitenden Holzschutzgewerbe gelegentlich auch bewußt völlig unzureichende Maßnahmen durchgeführt werden: Zwecks Erhöhung des Gewinnes

¹⁾ Die Arbeiten wurden mit finanzieller Unterstützung von seiten des Bundesministeriums für Wohnungsbau durchgeführt.

unterschreitet der unlautere Unternehmer bei dem Aufbringen der Holzschutzmittel die notwendigen Dosierungen und arbeitet auch in sonstiger Beziehung unbefriedigend. Dabei wird auf die oben erwähnte Tatsache gebaut, daß sich der „Erfolg“ ja ohnehin erst geraume Zeit später zeigt; soweit es sich um vorbeugende Arbeiten handelt, hofft man, daß ein Befall durch Holzschädlinge gar nicht eintritt. Erleichtert wird dem betrügerischen Holzschutzunternehmer seine Arbeit durch die in den meisten Fällen gegebene mangelnde Sachkenntnis des Auftraggebers. Es kommt hinzu, daß bei der Eigenart des Holzschutzgewerbes die Unternehmer vielfach nomadenhaft ihr Tätigkeitsgebiet wechseln. Damit ist dem Geschädigten die Stellung von Regreßansprüchen unter Umständen erschwert.

Derartige Fälle sind um so bedauerlicher, als es sich bei den in Frage kommenden Holzschäden (insbesondere bei Befall durch den Hausbockkäfer) und den zu ihrer Vermeidung aufgewendeten Geldern sowohl im Einzelfall als auch allgemein, volkswirtschaftlich gesehen, um sehr bedeutende Werte handelt. Nicht zuletzt aber ist es deshalb notwendig, den Auftraggeber vor Übervorteilungen zu schützen, weil er Holzschutzmaßnahmen vielfach nicht aus eigener Initiative, sondern auf Grund gesetzlicher Anordnungen durchführen läßt.

Es gibt jedoch Möglichkeiten, um die Güte einer Holzschutzarbeit zu beurteilen. So wird zum Nachweis fluorhaltiger Präparate allgemein das Zirkon-Alizarin-Reagens benutzt (Mahlke, Troschel und Liese, 4), das allerdings praktisch nur in qualitativer Hinsicht zu brauchen ist (Schulze, 9). Mit der noch wichtigeren quantitativen Ermittlung der Wirkstoffe dagegen hat man sich bislang bei den Kontrollmaßnahmen nicht befaßt. Es ist daher von Bedeutung, daß Schuch (7) letzthin in Anlehnung an eine bereits bekannte Methode ein Verfahren ausarbeitete, das unter praktisch tragbarem Arbeits- und Kostenaufwand mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit die quantitative Erfassung des Fluors im Holz ermöglicht. Dieses Element bildet in Fluoriden und Silikofluoriden die Grundlage zahlreicher, vielfach verwendeter Holzschutzmittel, und seine quantitative Bestimmung kann daher — wenn auch mit weiter unten zu erläuternden Einschränkungen — als Maßstab für die im Holz vorhandene Wirkstoffmenge auf Fluorbasis dienen. Ein weiteres einschlägiges Bestimmungsverfahren hat Strahe (12) beschrieben. An Hand beider Methoden kann die je m² Holzoberfläche bzw. je m³ Holz vorhandene Menge des Präparates auf Grund der Untersuchung relativ kleiner Holzproben rechnerisch ermittelt werden. Dabei fragt sich allerdings, ob z. B. bei einer durchgeführten Dachstuhl-sanierung aus dem Untersuchungsergebnis einiger von beliebigen Stellen stammender Proben ohne weiteres auf die angewendete Dosierung geschlossen werden darf. Es ist nämlich zu vermuten, daß die im Holz vorhandenen Fluormengen im einzelnen nach seiner Beschaffenheit und damit Aufnahmefähigkeit sowie nach der topographischen Lage der behandelten Holzoberfläche im Gebäude schwanken. Hinzu kommt eine in der Stichprobennatur der Untersuchungen liegende Streuung der Ergebnisse auch solcher Proben, die unmittelbar benachbart derselben Balkenfläche entnommen wurden. Schließlich ist zu bedenken, daß bei manchen Präparaten nach ihrer Aufbringung auf das Holz mit einem Fluorverlust durch Abgabe an die Atmosphäre gerechnet werden muß, der bei der Bewertung der Analyseergebnisse keineswegs vernachlässigt werden darf. Diesem Umstand kommt sogar eine besondere Bedeutung zu, da im praktischen Fall zwischen der Durchführung der Holzschutzarbeit und ihrer Kontrolle durch den Sachverständigen erfahrungsgemäß zumeist eine längere Zeit verstreicht.

Es schien somit notwendig, den angedeuteten Fragen unter Berücksichtigung der in der Praxis gegebenen Verhältnisse nachzugehen und damit die Brauchbarkeit der Fluorbestimmung als Kontrollmöglichkeit von Holzschutzmaßnahmen zu erproben. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf die von S c h u c h (7) angegebene Methode, da die Veröffentlichung von S t r a c h e erst während der Durchführung der Arbeiten erschien. Zudem gibt die erstgenannte Methode zweifellos ein genaueres Bild von der im Gebälk vorhandenen Fluormenge, da dabei jeweils eine im Querschnitt kreisförmige Bohrprobe von 26 mm Durchmesser analysiert wird, während S t r a c h e mit Proben von nur 5 mm Durchmesser arbeitet.

Die vorliegenden Befunde beziehen sich einmal auf ein Handelspräparat, das in erster Linie aus Kaliumbifluorid, zum kleineren Teil aus Ammoniumbifluorid und schließlich einem Netzmittel- sowie einem Farbstoffzusatz besteht. Die Analyseergebnisse sind im folgenden zum Teil in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche wiedergegeben; soweit es sich jedoch um die Frage des Fluorverlustes handelt, wurden die Werte in % der angewendeten Dosierung umgerechnet. Dabei muß allerdings folgendes betont werden: Wenn beispielsweise bei der Anwendung einer Dosierung von 45 g je m² Holzoberfläche nach 57 Tagen das Vorhandensein von 30 g des Schutzmittels (= 67 % der Ausgangsdosierung) errechnet wurde, so wird damit keineswegs behauptet, daß in dem Holz nur mehr diese Menge des Schutzmittels in seiner ursprünglichen Zusammensetzung enthalten ist. Man muß nämlich bedenken, daß das verwendete Präparat ein Salzgemisch darstellt, dessen Komponenten hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit unterschiedlich beschaffen sind. Mit dem Entweichen von Fluor wird sich mithin die Zusammensetzung des im Holz verbliebenen Schutzmittels ändern (S c h u l z e und G a s d a , 10). Ebensowenig darf demgemäß gesagt werden, daß in dem angezogenen Fall die biologische Wirksamkeit auf 67 % abgesunken ist. — Wenn trotz dieser Erwägungen die Analysenergebnisse in g des Schutzmittels je m² bzw. in % der angewendeten Dosierung umgerechnet wurden, so hat das lediglich den praktischen Zweck, die geplanten Rückschlüsse auf die angewendete Dosierung zu erleichtern und die Vergleichsmöglichkeiten zu sichern. Das Endziel der vorliegenden Untersuchung war ja — das sei in diesem Zusammenhang nochmals zum Ausdruck gebracht — nicht etwa die Prüfung eines Holzschutzmittels auf den Wirkstoffschwund bzw. den Grad seiner Dauerwirkung, sondern vielmehr die Klärung der Frage nach der Brauchbarkeit der Fluorbestimmung als Bewertungsmöglichkeit einer Holzschutzmaßnahme.

Außer dem BF-Salz fand bei den Arbeiten ein SF-Salz (Hauptbestandteil: Magnesiumsilicofluorid) Berücksichtigung. Die Einbeziehung eines Präparates auf Silicofluoridbasis in die Untersuchungen schien insbesondere im Hinblick auf die Frage von Bedeutung, ob der Fluorgehalt eines durch ein derartiges Mittel geschützten Holzes mit der Zeit abnimmt. Dieser Punkt ist — wie oben angeführt — im Rahmen des vorliegenden praktischen Problems von erheblichem Interesse. Bei der Behandlung mit SF-Salzen ist im Gegensatz zu den BF-Salzen ein Fluorschwund von vornherein nicht zu vermuten; letztere sind durch die Bildung einer zur Erzielung einer besonderen Bekämpfungswirkung erwünschten Gasphase ausgezeichnet, die zwangsläufig eine allmähliche, erhebliche Minderung des Fluors im Holz bedingt.

In Anbetracht der unterschiedlichen chemischen Beschaffenheit der Holzschutzmittel dürfen die erzielten Ergebnisse naturgemäß nicht auf andere Präparate übertragen werden.

II. Untersuchungen an einem BF-Salz

1. Material und Methodik

Für die Versuche fanden ungehobelte Fichten- und Kiefernsparrn mit einem Querschnitt von 8×10 cm und einem auf das Darrgewicht bezogenen, am Tage vor der Behandlung an Hand von Bohrproben ermittelten Wassergehalt von 18 % bzw. 14 % Verwendung. Die Hölzer waren praktisch frei von Trockenrissen. Sie wurden zunächst in je 1 m lange Stücke zerlegt; die Hirnflächen erhielten zur Abdichtung einen doppelten Anstrich mit farblosem Spirituslack.

Die Behandlung der Fichtenbalken erfolgte am 24. 2. 1953 im Streichverfahren, und zwar allseitig — jedoch ohne Berücksichtigung der Hirnflächen — mit dem in wässriger Lösung zu verwendenden Präparat. Dabei war in zweimaligem Arbeitsgang eine Gesamtdosierung von 50 g je m^2 Holzoberfläche vorgesehen. Die zweite Behandlung folgte der ersten nach einem halben Tage. An Hand der Wägung der Balken vor und nach dem Behandeln ergab sich jedoch infolge eines geringen Tropfverlustes praktisch eine Dosierung von insgesamt nur 45–46 g Schutzsalz je m^2 . Am folgenden Tage wurden die Versuchshölzer in zwei je 40 cm lange Abschnitte und ein 20 cm messendes Stück aufgeteilt. Die dabei entstandenen neuen Hirnflächen erhielten ebenfalls einen abdichtenden Anstrich. Anschließend wurden die Hölzer unter verschiedenen Bedingungen waagrecht gelagert, und zwar je zwei der längeren Abschnitte im Laboratorium bei verhältnismäßig hoher Temperatur und niedriger relativer Luftfeuchtigkeit sowie in einem Kellerraum bei hoher Feuchtigkeit und niedriger Temperatur. Zwei 20 cm lange Versuchsstücke fanden in einem $28 \times 20 \times 23$ cm messenden, innen mit Paraffin bestrichenen und mit einer Deckscheibe versehenen Glasbehälter Platz, der im Laboratorium aufgestellt wurde.

Die am 29. 4. 1954 durchgeführte Behandlung der aus Kern und Splint bestehenden Kiefern h ö l z e r erfolgte in derselben Weise wie die der Fichten; dabei nahm das Holz 45–47 g des Schutzmittels je m^2 auf. Danach blieben die Hölzer eine Woche lang in senkrechter Stellung. Anschließend wurden sie in 50 cm lange Abschnitte zerlegt und nach Abdichtung der Hirnflächen im Laboratorium derart waagrecht gelagert, daß bei zwei zusammengehörenden Teilabschnitten jeweils in einem Fall die Splintseite und in dem anderen die Kernseite nach oben wies. In allen Fällen ruhten diese Versuchshölzer ebenso wie die Fichtenstücke auf vier Nagelspitzen in mehreren Zentimetern Abstand von der Unterlage, so daß sie allseitig von der Luft bestrichen werden konnten. Zwei andere Kiefern h ö l z e r wurden weiterhin lotrecht aufgestellt.

Zur Entnahme von Proben fand der von S c h u c h (5) entwickelte und beschriebene Probenehmer Verwendung, der im wesentlichen aus einem Zentrumsbohrer, einem zylindrischen Gehäuse und einer Einstellvorrichtung für die Bohrtiefe besteht. Diese Vorrichtung ermöglicht es, das Bohrgut in Unterteilungen von je 5 mm Stärke dem Holz bis zu einer Gesamttiefe von 30 mm zu entnehmen. Das Gerät hat einen Durchmesser von 26 mm und erfaßt eine Holzoberfläche von $5,31 \text{ cm}^2$. Bei der Anwendung war naturgemäß auf eine genügende Tiefeneinstellung zu achten. Andernfalls bestand die Gefahr, daß nur ein Teil der in das Holz eingewanderten Fluorverbindungen erfaßt wurde. Durchweg erwies sich eine Holzschicht von 1,5 cm Stärke als ausreichend. Weiterhin war der Bohrer an einer rißfreien Stelle und nicht zu dicht an den Rändern der Holzflächen anzusetzen; es mußte vermieden werden, daß von den Seiten her in das Innere einge-

drungene Schutzmittelbestandteile mit in das Bohrgut gerieten und damit einen nicht den Tatsachen entsprechenden hohen Gehalt vortäuschten. Die von Sch ulz e (9) bei ähnlich angelegten Versuchen festgestellte Anhäufung des Fluors an den „beiden Enden“ der Probekörper konnte bei den vorliegenden Arbeiten nicht bestätigt werden, obwohl eine größere Reihe von Untersuchungsergebnissen unter diesem Gesichtspunkt verglichen wurde. Allerdings betrug die Entfernung vom Balkenende bis zur Entnahmestelle in der Regel mindestens 5 bis 15 cm. — Zur Vermeidung von Fehlschlüssen erwies es sich als notwendig, die Proben alsbald nach ihrer Entnahme zu verarbeiten. Das dabei zerspante Holz gibt nämlich infolge der Vergrößerung seiner Oberfläche besonders schnell flüchtige Anteile des Schutzmittels ab. So wiesen in einem einschlägigen Versuch von 8 Proben, die zunächst praktisch dieselbe Menge Fluor enthielten, 4 nach einwöchiger Lagerung in verschlossenen Glasröhrchen im Laboratorium im Durchschnitt 8 % weniger Fluor auf als die restlichen 4, sofort analysierten Bohrproben.

Was die Methodik der Fluorbestimmung anbetrifft, so sagt Sch u c h (7) über die von ihm erprobte und den vorliegenden Untersuchungen zugrunde liegende Arbeitsweise in großen Zügen folgendes: „Das Bestimmungsverfahren lehnt sich den grundlegenden analytischen Untersuchungen von Will ar d und Win t e r an. Die zerkleinerte, etwa 5 g schwere Holzprobe wird zur Festlegung des Fluors mit einer Kalziumazetatlösung getränkt. Anschließend wird das Holz bei etwa 130° C getrocknet und im Muffelofen bei 500 . . . 550° C verascht. Die Asche wird in einen Destillationskolben überführt und mit einer bestimmten Menge Überchlorsäure zusammengebracht. Dann wird bei einer bestimmten Temperatur des Kolbeninhalts (125 . . . 130° C) das Fluor als Kieselflußsäure im Wasserdampfstrom abdestilliert und in einer alkalischen Vorlage aufgefangen. In dem auf etwa pH 3 eingestellten Destillat wird das Fluor mit Thoriumnitratlösung titrimetrisch bestimmt“. Diese Bestimmung erfolgt im einzelnen an Hand einer Titrationskurve, aus der die Fluormenge (und zwar als Natriumfluorid) ersichtlich ist, die der benötigten Menge Thoriumnitratlösung entspricht. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit von Sch u c h (7) verwiesen.

Die Berechnung des Schutzmittelgehaltes aus der gefundenen Fluormenge sei im folgenden an einem Beispiel erläutert: Zur Erzielung des Umschlages waren 10,34 ml Thoriumnitratlösung erforderlich. Diese Menge entspricht der in 11 mg Natriumfluorid enthaltenen Fluormenge. Da dieser Wert sich nur auf $\frac{2}{5}$ der Gesamtmenge des Destillats bezieht, ist er mit 5 : 2 zu multiplizieren. Dabei erhält man 27,5 mg Natriumfluorid. Um dieses Ergebnis in der entsprechenden Menge des Schutzmittels ausdrücken zu können, ist eine weitere Umrechnung notwendig. Dazu war zuvor analytisch ermittelt worden, daß bezüglich der Fluormenge 100 Teile des Schutzmittels 106,75 Teilen Natriumfluorid entsprechen. Der erhaltene Wert von 27,5 mg Natriumfluorid war mithin mit 100 : 106,75, d. h. mit 0,936 zu multiplizieren. Die dabei errechnete Menge beträgt 25,7 mg. Weiterhin war es notwendig, diesen Befund auf 1 m² Holzoberfläche zu beziehen. Dazu wurde, da der Probenentnehmer, wie erwähnt, eine Fläche von 5,31 cm², d. h. den 1885sten Teil eines m² erfaßt, 25,7 mit der letztgenannten Zahl multipliziert. Als Ergebnis erhält man 48,5 g des Schutzmittels je m².

Was die Genauigkeit der Methode anbetrifft, so ist die Empfindlichkeitsgrenze mit etwa 3 mg Natriumfluorid anzunehmen (Sch u c h , 7). Für die vorliegenden Belange ist diese Genauigkeit durchaus genügend.

Parallel zu den quantitativen Bestimmungen des Fluors lief die Feststellung des Wassergehaltes der Hölzer. Schließlich erfolgte während der Versuche an Querschnitten zweimal die Ermittlung der Eindringtiefe des Fluors mit Hilfe des Zirkon-Alizarin-Reagens.

2. Bei der Bewertung der Analysenergebnisse zu berücksichtigende Gesichtspunkte

a) Die Verteilung des Fluors im Holz

Bei der Prüfung der Frage nach der Verteilung des Fluors unter den in der Einleitung angedeuteten Gesichtspunkten war zunächst zu klären, wie stark die Streuung der Analysenergebnisse von Proben bei gleichzeitiger Entnahme von derselben Balkenfläche bei annähernd gleichmäßiger Holzstruktur ist (= „Parallelproben“). Für die praktische Anwendbarkeit der Bestimmungsmethode ist dies von grundsätzlicher Bedeutung, da es sich bei wesentlichen Schwankungen dieser

Tabelle I
Fluorgehalt von je zwei derselben Balkenfläche entstammenden Proben,
umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche

Holzart	Zeit zwischen Behandlung und Entnahme in Tagen	Abstand der Entnahmestellen der Proben 1 und 2 in cm	Errechneter Schutzmittel- gehalt in g/m ²		Mittelwert
			Probe 1	Probe 2	
Fichte	73	5	32	40	36,0
	57	5	27	27	27,0
	634	6	18	16	17,0
	603	11	14	15	14,5
	602	12	14	16	15,0
	589	14	15	14	14,5
	634	14	14	15	14,5
	409	18	17	16	16,5
	409	20	9	9	9,0
	634	20	12	16	14,0
	23	25	35	32	33,5
	62	28	22	33	27,5
	589	30	16	18	17,0
Kiefer	126	10	17	21	19,0
	126	13	22	26	24,0
	126	15	15	14	14,5
	47	16	25	22	23,5
	57	16	24	20	22,0
	57	17	31	30	30,5
	47	17	25	20	22,5
	47	19	40	39	39,5
	57	19	25	27	26,0
	126	19	27	23	25,0
	47	20	42	38	40,0
	57	23	43	37	40,0
	47	24	34	38	36,0
	126	29	33	31	32,0
	126	29	19	18	18,5

Zahlenwerte von vornherein verbieten würde, aus einigen wenigen Proben einigermaßen zutreffende Schlüsse auf die angewendete Dosierung zu ziehen.

In Tab. 1 sind daher verschiedene Analysenergebnisse, umgerechnet in g des Holzschutzmittels je m², wiedergegeben, die sich jeweils auf zwei Parallelproben beziehen. Letztere entstammten z. T. den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Versuchsbalken, z. T. aber auch anderen, in ähnlicher Weise mit demselben Präparat behandelten Hölzern, stets jedoch derselben Fläche. Die Entnahmestellen der einzelnen Proben lagen, wie aus der Tabelle hervorgeht, zwischen 5 und 30 cm voneinander entfernt. Als Ergebnis ist festzustellen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Parallelwerte größenordnungsmäßig gut, z. T. sogar sehr gut übereinstimmen. Nur in wenigen Fällen zeigten die erhaltenen Zahlenwerte stärkere Abweichungen. Eine Erklärungsmöglichkeit für letztere ließ sich allerdings auf Grund der Holzbeschaffenheit der betreffenden Entnahmestellen nicht finden. Das trifft z. B. für die Untersuchung eines Fichtenholzes zu (Probe 1 = 22 g und Probe 2 = 33 g; s. Tab. 1). — Durchweg gute Übereinstimmungen ergaben sich auch bei weiteren einschlägigen Untersuchungen, bei denen 3 bzw. 4 Parallelproben analysiert wurden (s. Tab. 2).

Tabelle 2
Fluorgehalt von jeweils mehreren derselben Balkenfläche entstammenden Proben,
umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche (Fichte)

Zeit zwischen Behandlung und Entnahme in Tagen	Abstand der Entnahmestellen in cm			Errechneter Schutzmittel- gehalt in g/m ²				Mittel- wert
	Probe Nr.			Probe Nr.				
	1—2	2—3	3 4	1	2	3	4	
ca. 365	8	8	8	9	8	10	10	9,3
ca. 365	8	8	8	6	9	9	9	8,3
276	10	10	10	12	13	14	13	13,0
276	10	10	10	17	15	16	15	15,8
14	21	6	—	41	32	31	—	34,7

Die unter genähert praktischen Bedingungen im Streichverfahren behandelten Kanthölzer zeigten mit hin bei jeweiliger Betrachtung der von einer Fläche erhaltenen Ergebnisse eine ziemlich gleichmäßige Fluorverteilung. Sie ermöglicht es, an Hand weniger Proben eine gute Vorstellung von der im Holz vorhandenen Schutzstoffmenge zu erhalten. Dabei muß allerdings noch offen bleiben, ob diese Feststellung ohne weiteres auch für sehr hohe Dosierungen gilt. Bei ähnlich angelegten Untersuchungen über den Phosphatgehalt von Bohrproben aus verschiedenen, mit einem Feuerschutzmittel behandelten Kanthölzern stellte S c h u c h (5) nämlich fest, daß die Streuung der Ergebnisse nach dreimaligem Streichen und entsprechend hoher Dosierung (149 g/m²) größer war als bei einmaliger und zweimaliger Behandlung (54 g/m² bzw. 104 g/m²). Allerdings dürfen die für ein Phosphat gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf Fluorsalze übertragen werden. Es kommt hinzu, daß die Dosierungen letzterer normalerweise niedriger gewählt werden als bei einem Feuerschutzmittel. Damit würden die oben geäußerten Bedenken bezüglich der Zuverlässigkeit von Einzelproben-Ergebnissen bei hohen Auftragsmengen für fluorhaltige Mittel praktisch ohnehin gegenstandslos sein.

Es war weiterhin zu prüfen, ob bzw. in welchem Ausmaß die verschiedenen Seitenflächen der Kanthölzer Unterschiede im Fluorgehalt aufwiesen. Zur Wahrung der Vergleichsmöglichkeit mußte auch hier die Betrachtung auf solche Proben

Tabelle 3

Fluorgehalt bei Entnahme der Proben von der Splintholz- und Reifholzseite jeweils desselben Versuchsbalkens, umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche (Fichte)

Zeit zwischen Behandlung und Entnahme in Tagen	Errechneter Schutzmittelgehalt in g/m ²		Schutzmittelgehalt der Reifholzseite in % des Gehaltes der Splintholzseite
	Splintholz	Reifholz	
634	16	13	81,3
409	16	9	56,3
409	17	9	52,9
280	19	16	84,2
534	20	12	60,0
71	24	13	54,2
64	26	23	88,5
4	31	30	96,8
72—74	34	27	79,4
72	45	32	71,1

beschränkt bleiben, die jeweils gleichzeitig und demselben Balkenabschnitt entnommen wurden. In Tab. 3 sind die Analysenergebnisse derartiger Proben einander gegenübergestellt. Sie beziehen sich auf sowohl im Keller als auch im La-

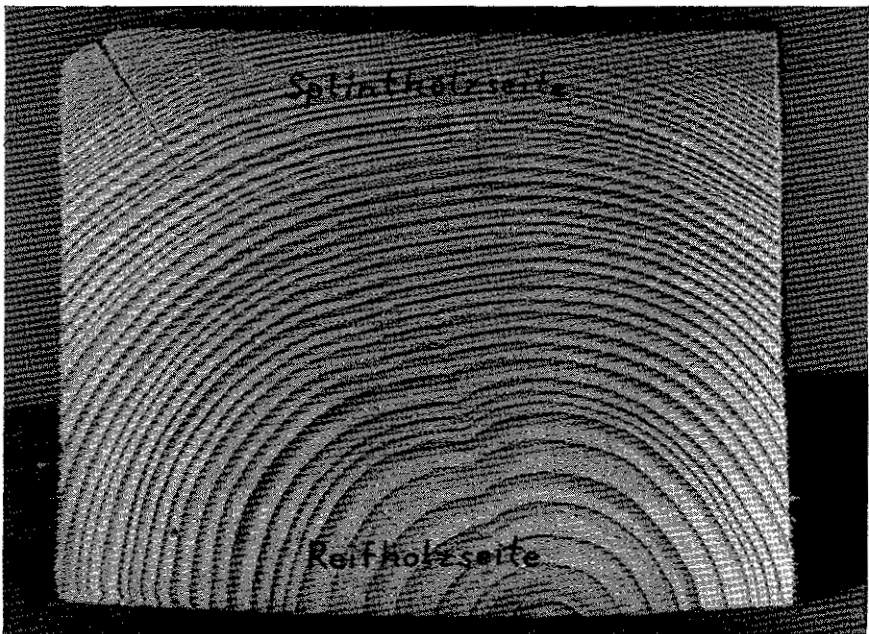


Abb. 1. Querschnitt eines Fichtenkantholzes.

boratorium gelagerte Fichtenabschnitte, und zwar stets auf zwei einander gegenüberliegende Seiten. Da die Querschnitte der verwendeten, sehr einheitlichen Hölzer in allen Fällen fast das gleiche, in Abb. 1 wiedergegebene Aussehen zeigten, erfolgte die Probenentnahme regelmäßig vergleichsweise von der unteren und der oberen Seite des Schnittes. In der Tab. 3 sind diese als „Reifholz“- und als „Splintholz“-Seite bezeichnet.

Wie die Tabelle 3 zeigt, wies das Splintholz eindeutig größere Schutzstoffmengen auf als das Reifholz; letzteres enthielt jeweils nur zwischen 52 % und 96 % der im Splintholz nachgewiesenen Menge. Im Mittel aller zehn Proben betrug diese Zahl 72 %. Dabei soll dahingestellt bleiben, ob das Splintholz bei der Behandlung eine diesem Hundertsatz genau entsprechende größere Menge des Mittels als das Reifholz aufnahm oder ob etwa bei letzterem die Abgabe der flüchtigen Wirkstoffe an die Atmosphäre anders verlief. Dieser Punkt ist für die vor-

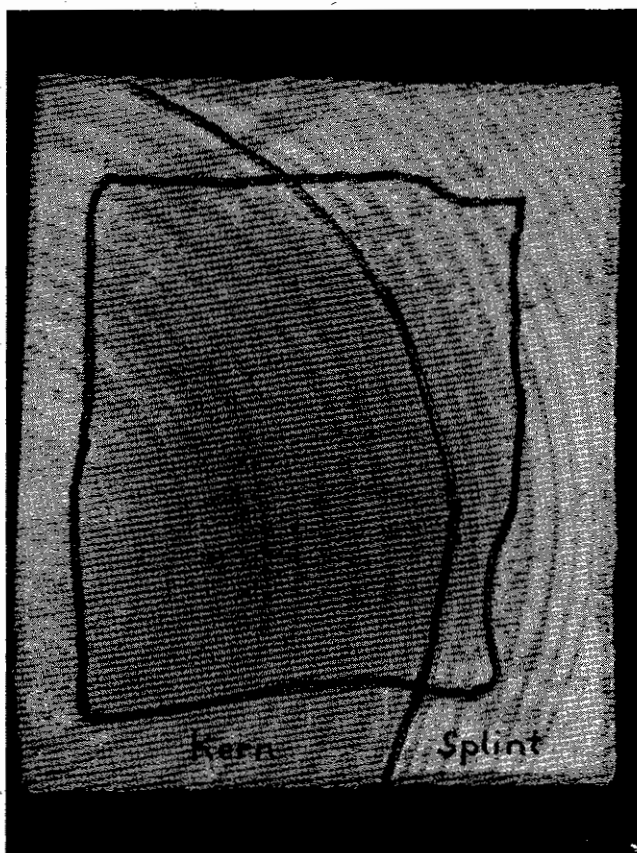


Abb. 2. Querschnitt eines Kiefernkantholzes.
Parallel zu den Kanten ist die mit dem Zirkon-Alizarin-Reagenz ermittelte Eindringtiefe des Fluors markiert.

liegende Frage ohne Bedeutung. Hier handelt es sich lediglich um die Feststellung, ob bei gleichzeitiger Untersuchung die einzelnen Balkenflächen in ihrem Schutzstoffgehalt Unterschiede aufwiesen. Letztere waren, wie die Zahlen belegen, in dem angezogenen Versuch eindeutig. Man wird auch unter praktischen Verhältnissen mit derartigen Unterschieden rechnen und sie bei der Bewertung von Analyseergebnissen berücksichtigen müssen. Was die übrigen beiden Flächen anbetrifft, die sich in der Abb. 1 als rechte und linke Seite darstellen, so ergab sich bei einem entsprechenden Vergleich der Ergebnisse kein eindeutiger Unterschied. Dies dürfte auf Grund der Tatsache verständlich sein, daß die Holzstruktur dieser beiden Seiten spiegelbildlich sehr ähnlich ist. Größenordnungsmäßig liegen diese Ergebnisse durchweg innerhalb der für die Reifholzseite einerseits und die Splintholzseite andererseits ermittelten Zahlenwerte. Sie werden in anderem Zusammenhang Berücksichtigung finden. —

Was die Kiefernholzer anbetrifft, so war bei diesen der Fluorgehalt der Kern- und der Splintzone vergleichend zu betrachten. Dabei fanden wie bei der Fichte nur Proben von demselben Entnahmeterrain und Versuchsbalken Berücksichtigung. Die Größe des Kernanteils war bei den einzelnen Kiefernholzern etwas unterschiedlich. Durchweg zeigte der Querschnitt aber die aus Abb. 2 ersichtliche, durch eine Trennlinie markierte Kern-Splintverteilung. — Tab. 4 gibt über die Vergleichsanalysen Aufschluß.

Tabelle 4

Fluorgehalt bei Entnahme der Proben aus dem Splint und dem Kern jeweils desselben Versuchsbalkens, umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche (Kiefer)

Zeit zwischen Behandlung und Entnahme in Tagen	Errechneter Schutzmittelgehalt in g/m ²		Schutzmittelgehalt des Kerns in % des Gehaltes der Splintprobe
	Splint	Kern	
126	23	15	65,2
126	27	15	55,6
57	30	20	66,7
57	31	24	77,4
126	31	18	58,1
126	32	15	46,9
126	33	19	57,6
126	35	20	57,1
57	37	20	54,1
47	38	22	57,9
47	39	20	51,3
47	40	25	62,5
47	42	25	59,5
57	43	24	55,8

Wie man sieht, enthielt der Kern in allen 14 Fällen erheblich weniger Wirkstoff als der Splint, und zwar nur zwischen 46 % und 77 % (im Durchschnitt 59 %) der hier gefundenen Menge. Bei der Untersuchung von Kiefernholzproben zur Beurteilung von Holzschutzmaßnahmen wird daher die Feststellung unerlässlich sein, ob es sich im Einzelfall um Kern oder Splint handelt (vgl. S. 22).

Für die Bewertung der Analysenergebnisse spielt unter Umständen ein weiterer Faktor eine Rolle. Bei dem in der Praxis zumeist angewendeten Spritz-, aber auch dem Streichverfahren ist nämlich die Aufnahme der Lösung je nach Lage der Holzfläche im Raum recht unterschiedlich. Dieser Frage sind letzthin B a v e n d a m m und E h l e r s (1) nachgegangen. Sie schreiben über die Aufnahme von Salzlösungen durch sägeraues Fichtenholz: „In geneigter Lage (45° bzw. 90°) ergab sich eine Minderung der Aufnahme um mindestens 25, maximal 43 % gegenüber der in waagerechter Lage“. Etwas geringere Unterschiede ergaben sich für sägeraues Kiefernholz: „In geneigter Lage (45° bzw. 90°) ergab sich eine Minderung der Aufnahme um mindestens 16, maximal 40 % gegenüber der in waagerechter Lage aufgenommenen Menge“. Der Unterschied für gehobeltes Holz war sowohl bei der Fichte als auch bei der Kiefer noch größer. Diese Differenzen wurden durch Wägung von 50 cm langen Dachlattenabschnitten bei entsprechender Versuchsanordnung ermittelt; für Spritzen und Streichen ergab sich dabei kein grundlegender Unterschied. — Angesichts dieser Resultate wird man z. B. unter im übrigen gleichen Bedingungen bei der Entnahme von Proben an senkrechten Holzflächen unter Umständen wesentlich geringere Fluormengen feststellen als an waagerechten Flächen. Über die von B a v e n d a m m und E h l e r s geprüften geneigten Lagen von 45° und 90° hinaus kommen im übrigen für praktische Verhältnisse noch weitere Möglichkeiten in Frage, wie z. B. die Behandlung der unteren Fläche eines waagrecht eingebauten Balkens. Es war somit notwendig, auch der Frage nach den im Holz vorhandenen Schutzmittelmengen bei unterschiedlicher Lage der behandelten Fläche nachzugehen. Bei Untersuchungen in der Praxis konnte dazu einiges Material beigetragen werden, das in dem einschlägigen Kapitel (S. 24) berücksichtigt werden wird. — Grundsätzlich sei hier ergänzend noch festgestellt, daß dem in Rede stehenden Fragenkomplex bei der Bewertung von Holzschutzmaßnahmen naturgemäß nur dann Bedeutung zukommt, wenn z. B. der stehende Dachstuhl und nicht das Holz bereits v o r dem Einbau mit einem Schutzmittel behandelt wurde. In dem letzteren Fall sollte das Tauchverfahren angewendet werden. Sofern dann jedoch — fälschlicherweise — gespritzt oder gestrichen wird, pflegt man das lagernde Verbandholz von oben, d. h. die waagerechte Fläche zu behandeln und die Balken bei der Arbeit mehrfach um ihre Längsachse zu drehen, um eine allseitige Benetzung zu erreichen.

Schließlich ist bei der Nachprüfung einer Holzschutzarbeit die Kenntnis der Holzart von Wichtigkeit, da die beiden zumeist verwendeten Nadelhölzer, nämlich Fichte und Kiefer, in ihrem Aufnahmevermögen sehr unterschiedlich sind. B a v e n d a m m und E h l e r s (1) schreiben darüber folgendes: „Von den Salzlösungen wurden von sägeraue Fichtenholz in waagerechter Lage durchschnittlich je Arbeitsgang $204 \pm 10 \text{ g/m}^2$ aufgenommen ... Bei Kiefernholz machte sich die Eigenart der Holzschutzmittel bemerkbar. Bei einigen Mitteln (4 %ig lösliche) wurden z. B. $289 \pm 14 \text{ g/m}^2$, bei anderen weniger aufgenommen, doch kann man durchschnittlich mit etwa 250 g/m^2 rechnen. Die bessere Aufnahmefähigkeit gegenüber Fichte betrug, je nach Mittel, mindestens 13 ... 30, maximal 80 %“. Es fragt sich zwar, ob derart starke Unterschiede auch bei der Wahl geringerer Flüssigkeitsmengen (und damit schwächeren Dosierungen) auftreten; man wird aber nach diesen Befunden unter praktischen Verhältnissen damit rechnen müssen, daß bei derselben Anwendungstechnik und Dosierung unter Umständen in Fichten- weniger Fluor als in Kiefernholz nachweisbar ist.

b) Die Abnahme des Fluorgehaltes im Holz

Bekanntlich werden bei verschiedenen fluorhaltigen Holzschutzmitteln die Eindringtiefe in das Holz und damit der Bekämpfungserfolg durch die Bildung einer Gasphase günstig beeinflusst (Becker, 2; Schulze, 8). Diesem Vorteil steht der Nachteil gegenüber, daß die flüchtigen fluorhaltigen Verbindungen erklärlicherweise nicht nur in das Holz einwandern, sondern auch an die Atmosphäre abgegeben werden und damit ihrem Bestimmungszweck verloren gehen. Gleichzeitig treten in der Nähe der behandelten Hölzer Glasverätzungen, Metallkorrosionen und andere Schäden auf (Becker, 2; Schuch, 6), die zweifellos auf Fluorwasserstoffgas zurückzuführen sind. Letzteres dringt nach Becker (2) sogar in benachbart gelagertes, unbehandeltes Holz ein. Die Gasabspaltung bedingt naturgemäß ein Absinken des Fluorgehaltes in den behandelten Hölzern. Wie bereits erwähnt, war diesem Umstand bei der vorliegenden Untersuchung Rechnung zu tragen, da hierbei ein gasabspaltendes Schutzmittel verwendet wurde.

Über das Ausmaß der Fluorverluste im Holz nach Anwendung derartiger Präparate liegen bereits einige Mitteilungen vor. So stellte Schuch (7) an dem auch von mir verwendeten Fabrikat fest, daß 14 Tage nach Aufbringung des Mittels das im Holz nachweisbare Fluor nur noch 72 – 73 % der eingebrachten Menge ausmachte. Diese Zahlenwerte wurden an kleinen, 5 g schweren Kiefern-splintklötzchen gewonnen, die jeweils genau eingewogene Schutzmittelmengen erhielten. Der Versuch lief bei Zimmertemperatur. — Schulze (8) sagt über den Umfang der Verluste folgendes: „Die als Salz recht beständigen Hydrogenfluoride spalten nach der Aufnahme durch das Holz in den ersten Tagen reichlich Fluorwasserstoff ab, der als gasförmiges Gift besonders gute Bekämpfungswirkung besitzt und dessen mit Verlusten verbundene Bildung nach etwa 80 Tagen sehr stark zurückgeht und nach etwa 6 Monaten praktisch aufhört“ (vgl. auch Schulze und Müller, 11). Im einzelnen ist zu vermuten, daß der Grad der Flüchtigkeit der Fluorverbindungen aus dem Holz unter anderem von Temperatur und Feuchtigkeit abhängig ist (Schulze, 9).

Im folgenden seien zunächst die Ergebnisse einiger eigener einschlägiger Untersuchungen wiedergegeben, die nicht an den Versuchsbalken, sondern in Anlehnung an die von Schuch (7) beschriebene Versuchsanordnung durchgeführt wurden. Dazu fanden ca. $5 \times 3 \times 1$ cm messende Kiefern-splintklötzchen Verwendung, die gleichzeitig jeweils eine genau abgewogene Menge, und zwar durchweg etwa 30 mg des Schutzsalzes, erhielten. Letzteres wurde durch vorsichtiges Aufträufeln von destilliertem Wasser gelöst und so quantitativ in das Holz hineingebracht. In dieser Weise erfolgte die Behandlung bei 2, aus 12 bzw. 14 Klötzchen bestehenden Versuchsreihen. Gelagert wurden die Hölzer in allen Fällen bei Temperaturen von 18–20° C, jedoch schwankte die relative Luftfeuchtigkeit für die Versuchsreihe 1 zwischen 60 % und 72 % und für die Reihe 2 zwischen 41 % und 59 %. In verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung wurden jeweils 2 Klötzchen auf etwa Streichholzdicke zerkleinert und analysiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 5 niedergelegt und in Abb. 3 graphisch dargestellt. Wie man sieht, waren nach einer Lagerungsdauer von 36 ... 42 Tagen nur noch zwischen 50 und 60 % der eingebrachten Fluormenge nachweisbar. In der Folge (bis 121 Tage nach der Behandlung; siehe Versuchsreihe 2) gingen die Prozentsätze jedoch kaum weiter herunter. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich bereits 24 Stunden nach der Behandlung eine Prozentzahl von durchschnittlich nur 80,5

bzw. 83 ergab (s. Tab. 5); die von S c h u c h (7) geäußerte Vermutung, daß „ein erheblicher Teil der Fluorverluste wahrscheinlich schon mit dem Verdampfen des Wassers entsteht“, ist demnach richtig. — Vergleicht man im einzelnen den Kurvenverlauf der beiden Versuchsreihen, so ist festzustellen, daß die Reihe I einen eindeutig stärkeren Fluorschwund aufweist als die andere. Dies dürfte zweifellos auf die für die Versuchsreihe I geltende höhere Luftfeuchtigkeit zurückzuführen sein. Mit unterschiedlichen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen ist vermutlich auch die Tatsache zu erklären, daß S c h u c h in seinem oben beschriebenen Versuch nach 14 Tagen ein Absinken des Fluorgehaltes auf 73 % feststellte, während bei den eigenen Untersuchungen nach 14 Tagen bzw. 15 Tagen 55 bzw. 66 % ermittelt wurden (s. Tab. 5).

Tabelle 5

Verdampfungsverluste bei verschieden langer Lagerung von behandelten Versuchsklötzchen

Versuchsreihe Nr. I				Versuchsreihe Nr. II			
Dauer der Lagerung in Tagen nach der Behandlung	Gefundene Fluormengen in % der eingebrachten Dosis des Holzschutzmittels			Dauer der Lagerung in Tagen nach der Behandlung	Gefundene Fluormengen in % der eingebrachten Dosis des Holzschutzmittels		
	Klötzchen		Mittelwert		Klötzchen		Mittelwert
	a	b			a	b	
1	79	82	80,5	1	90	76	83,0
3	72	74	73,0	8	69	72	70,5
7	64	63	63,5	15	66	66	66,0
14	54	57	55,5	36	57	60	58,5
21	54	55	54,5	64	57	57	57,0
42	55	49	52,0	92	53	48	50,5
				121	51	61	56,0

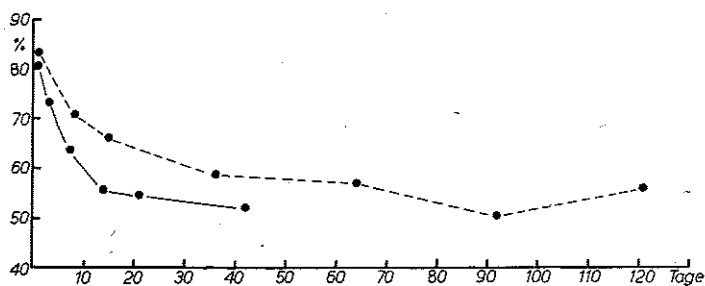


Abb. 3. Nachgewiesene Fluormengen in Prozent der eingebrachten Dosis bei verschieden langer Lagerung der Versuchsklötzchen. (—: Versuchsreihe I; - - - - -: Versuchsreihe II)

Aus diesen Ergebnissen dürfen allerdings — wie S c h u c h (7) bereits für seine diesbezüglichen Versuche zum Ausdruck brachte — nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Verhältnisse in der Praxis gezogen werden. An Hand der Prüfung des Fluorverlustes bei den Versuchsbalken ist dies jedoch leichter möglich. Dazu wurden von letzteren in unterschiedlich großen Zeitabständen nach der Behandlung Proben entnommen und analysiert. Zunächst sei über die an den F i c h t e n - hölzern gewonnenen Ergebnisse berichtet. Bei der Auswertung ergaben sich für

die im Laboratorium (durchschnittlich 21° C und 58 % relative Luftfeuchtigkeit) und im Keller (durchschnittlich 10° C und 87 % Feuchtigkeit) gelagerten Hölzer²⁾ hinsichtlich der Intensität und des Verlaufs der Fluorabnahme keine eindeutigen Unterschiede, obwohl nach dem im vorigen Absatz beschriebenen Versuch bei der im Kellerraum herrschenden hohen Feuchtigkeit ein stärkerer Fluorschwund als im Laboratorium zu erwarten stand. Es muß dabei offen bleiben, ob die im Vergleich zu den Laboratoriumsverhältnissen niedrige Kellertemperatur die Verdunstung verzögerte und damit die beschleunigende Wirkung der hohen Feuchtigkeit aufhob oder ob etwa die durch die verschiedenen Bedingungen im Keller und im Laboratorium bewirkten Unterschiede in der Fluorabgabe nur geringfügig waren, so daß sie in den Ergebnissen nicht in Erscheinung treten. Letzteres ist durchaus möglich, da bei den auf Durchschnittswerten basierenden Berechnungen an Hand der Probeentnahmen aus den Versuchsbalken das Fluor quantitativ weniger genau erfaßt werden konnte als z. B. in den Einzelklötzchen. — In Anbetracht der Tatsache, daß sich Unterschiede im Fluorschwund im Keller und im Laboratorium nicht erkennen ließen, sollen die Analysenergebnisse für die beiden Lagerungsarten im folgenden zusammengefaßt betrachtet werden. Im Hinblick auf die Frage der praktischen Brauchbarkeit der Fluorbestimmung schien dies kein Fehler zu sein, da es z. B. bei der Überprüfung von Dachstühlen längere Zeit nach der Behandlung ohnehin unmöglich ist, rückwirkend die jeweiligen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen zu ermitteln. Getrennt zu betrachten dagegen waren bei den Fichtenbalken die für die Reif- und Splintholzseiten sowie für die restlichen beiden Seitenflächen (vgl. Abb. 1) ermittelten Daten. Diese Unterteilung war notwendig, weil die verschiedenen Balkenflächen unabhängig vom Entnahmeterrmin der Proben in der Holzbeschaffenheit begründete unterschiedliche Analysenwerte ergaben (vgl. S. 10). Das gleiche gilt für die Kern- und Splintpartien der Kiefernholzer.

Tabelle 6
Fluorgehalt in Prozent der aufgebrauchten Menge in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung (Fichte, Splintholzseite)

Zeit zwischen Behandlung u. Probe- entnahme in Tagen	Ergebnis in %				Mittelwert
	Probe Nr.				
	1	2	3	4	
14	69	71	91	—	77
23	71	78	—	—	74
57—62	48	60	60	74	60
64—71	52	58	—	—	55
280	42	—	—	—	42
409	33	34	—	—	34
430	35	39	—	—	37
534	40	—	—	—	40
634	24	32	32	36	31

²⁾ Auf die Holzfeuchtigkeit wirkten sich diese Unterschiede folgendermaßen aus: Nach einer auf das Darrgewicht bezogenen Feuchte von 18% am Tage der Behandlung wurden im Durchschnitt nach 66 Tagen für das Laboratorium bzw. den Keller 11% bzw. 17% und nach 252 Tagen 13% bzw. 20% ermittelt. Diese Zahlen basieren auf Wassergehaltsbestimmungen an Proben, die den Versuchshölzern mit dem auf S. 6 beschriebenen Bohrgerät in einer Stärke von 1,5 cm entnommen wurden.

Tabelle 7
**Fluorgehalt in Prozent der aufgebrauchten Menge in verschiedenen Zeitabständen
nach der Behandlung (Fichte, Reifholzseite)**

Zeit zwischen Behandlung und Probeentnahme in Tagen	Ergebnis in %					Mittelwert
	Probe Nr.					
	1	2	3	4	5	
3	73	—	—	—	—	73
64—71	28	51	51	—	—	44
276—280	25	25	27	29	36	28
534	24	—	—	—	—	24
634	26	—	—	—	—	26

Tabelle 8
**Fluorgehalt in Prozent der aufgebrauchten Menge in verschiedenen Zeitabständen
nach der Behandlung (Fichte, Seitenflächen)**

Zeit zwischen Behandlung u. Probe- entnahme in Tagen	Ergebnis in %				Mittelwert
	Probe Nr.				
	1	2	3	4	
1	83	—	—	—	83
6—7	57	67	74	82	70
11	58	76	—	—	67
28—30	67	80	80	—	76
248—251	33	39	49	64	46
262	24	39	—	—	32
276	30	30	33	34	32
534	33	—	—	—	33
589	28	30	31	36	32
602	28	28	30	33	30
634	27	30	31	—	29

Die an den Fichtenbalken gewonnenen Ergebnisse sind in den Tab. 6—8 enthalten und in den Abb. 4 u. 5 graphisch wiedergegeben. Die Tabellen besagen zunächst, daß jeweils zu demselben Termin entnommene Proben z. T. nicht unbedeutende Unterschiede im Fluorgehalt aufwiesen. Das trifft z. B. in der Tab. 6 für die nach 14 Tagen erhaltenen Zahlenwerte in Höhe von 69,71 und 91 % zu. Zweifellos sind diese Differenzen im wesentlichen in der Tatsache begründet, daß die Proben verschiedenen Versuchsbalken entstammten. Betrachtet man dagegen die aus den jeweiligen Mittelwerten für die einzelnen Entnahmetermine gebildeten graphischen Darstellungen (Abb. 4 u. 5), so zeigt sich, im ganzen gesehen, folgende Tendenz: In der Zeitspanne bis zu etwa 240 ... 280 Tagen nach Durchführung der Behandlung war ein starker Fluorverlust zu verzeichnen; der Fluorgehalt betrug um diese Zeit — umgerechnet auf die angewendete Dosierung — nur noch etwa 30 ... 45 %. In dieser Größenordnung hielt sich der Hundertsatz bis zur Beendigung der Untersuchungen, und zwar wurden die letzten Analysenwerte über die in den Tabellen und Abbildungen wiedergegebenen Daten hinaus nach insgesamt 837 Tagen gewonnen. Im einzelnen lagen die von den Reifholzseiten erhaltenen Werte stets niedriger als die Analysenergebnisse der Splintholzseiten (Abb. 4); diese Tatsache wurde bereits in anderem Zusammenhang gewürdigt (s. S. 10). Dabei muß — wie bereits auf S. 11 erwähnt — die Frage offen bleiben,

ob trotz gleichmäßiger Behandlung aller vier Balkenflächen das Splintholz mehr Schutzmittellösung aufnahm und damit eine größere Mittelmenge erhielt als das Reifholz. In diesem Fall würden die Zahlenwerte nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, da die Prozentrechnung auf der für alle behandelten Flächen gemeinsam ermittelten Durchschnittsdosierung basiert. Für die praktischen Belange ist diese Frage jedoch ohne Bedeutung, da man hier ebenfalls von der Durchschnittsdosierung ausgehen muß.

Tabelle 9
Fluorgehalt in Prozent der aufgetragenen Menge in verschiedenen Zeitabständen
nach der Behandlung (Kiefer)

Zeit zwischen Behandlung und Probeentnahme in Tagen	Splint			Kern		
	Probe Nr.	Ergebnis in %	Mittelwert	Probe Nr.	Ergebnis in %	Mittelwert
47	1	92	83	1	53	50
	2	82		2	47	
	3	86		3	54	
	4	85		4	44	
	5	72				
	6	80				
57	1	91	75	1	55	53
	2	79		2	60	
	3	65		3	56	
	4	64		4	51	
				5	43	
126	1	77	65	1	32	41
	2	72		2	30	
	3	66		3	48	
	4	69		4	57	
	5	56		5	38	
	6	48		6	47	
				7	45	
				8	41	
				9	39	
				10	33	
214	1	43	43	—	—	—
408	1	51	50	1	26	32
	2	49		2	37	

Was die — lediglich im Laboratorium — gelagerten Kiefern h ö l z e r n anbetrifft, so liegen für diese 5 Entnahmetermine vor (Tab. 9). Der Fluorgehalt zeigte auch bei dieser Holzart eine ständige Abnahme (Abb. 4). Nach 408 Tagen waren nur noch etwa 32 % der eingebrachten Fluormenge im Kern und 50 % im Splint nachweisbar. Entsprechend den bereits für die Fichte aufgezeigten Verhältnissen lag der Gehalt des Kerns stets eindeutig niedriger als der des Splints (Abb. 4). Der Wassergehalt der Kiefern h ö l z e r nahm während der Lagerung nur unwesentlich, nämlich von 14 % bei der Behandlung auf durchschnittlich 12 % (bezogen auf das Darrgewicht) ab.

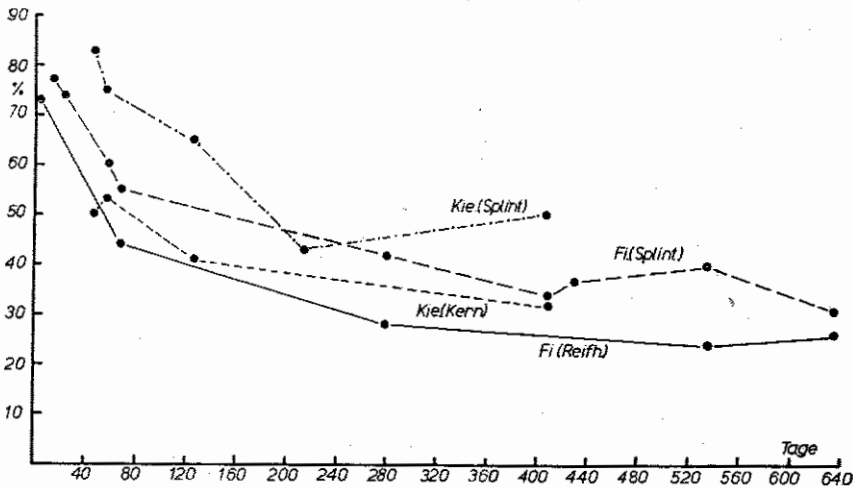


Abb. 4. Fluorgehalt in Prozent der aufgetragenen Durchschnittsmenge in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung.

Vergleicht man die Abnahme des Fluorgehaltes bei den Fichten- und Kiefernholzern (Abb. 4), so ergibt sich folgende Reihe: Kiefern Splint, Fichtensplint, Kiefern kern, Fichtenreifholz. Das Fichtenholz gab mithin die flüchtigen Bestandteile des Schutzmittels leichter ab als die Kiefer. Offensichtlich steht diese Tatsache im Zusammenhang mit der im Vergleich zur Kiefer schlechteren Aufnahmefähigkeit der Fichte sowie vor allem mit der bei dieser Holzart bekanntlich stets beobachteten geringeren Eindringtiefe der Schutzstoffe. —

Wenn man aus den vorstehend mitgeteilten Erkenntnissen über den Umfang und den Verlauf der Fluorabgabe an die Atmosphäre Rückschlüsse auf praktische Verhältnisse ziehen will, so ist zu bedenken, daß die Ergebnisse sich nur auf Balkenabschnitte bei Lagerung in einem im übrigen unbehandelten Raum stützen. Im Gegensatz dazu ist ein geschlossener, vollständig schutzbehandelter Dachstuhl stark mit flüchtigen fluorhaltigen Verbindungen angereichert, und es wäre denkbar, daß unter diesen Verhältnissen die Fluorverluste im Holz nicht so stark wie unter den geschilderten Versuchsbedingungen sind. In diesem Zusammenhang sei an die bereits erwähnten Mitteilungen von Becker (2) erinnert, nach denen Flußsäure in schutzstofffreies Holz aus benachbart gelagertem und behandeltem Holz einwandert. Die weiter unten beschriebenen Untersuchungen an Dachstühlen ergeben jedoch keinen Anhaltspunkt dafür, daß unter praktischen Verhältnissen die Verluste geringer sind als im Versuch. Immerhin schien es von Interesse, die Fluorabgabe bei versuchsmäßiger Lagerung von Balkenabschnitten in einem vollkommen abgedichteten sehr kleinen Raum zu überprüfen. Dazu wurden — wie auf S. 6 bereits erwähnt — einige Fichtenhölzer in einem geschlossenen Glasbehälter untergebracht. Die Laufzeit dieses Versuches erstreckte sich über insgesamt 288 Tage; innerhalb dieser Zeitspanne wurden an 5 verschiedenen Terminen insgesamt 15 Proben entnommen und analysiert. Als Ergebnis ist festzustellen, daß unter diesen Verhältnissen der Fluorgehalt bereits

nach wenigen Tagen zwar auf 86 % zurückgegangen war, sich in der Folge jedoch bis zur Beendigung des Versuches auf einer Höhe zwischen 60 und 86 % hielt, ohne eine abnehmende Tendenz zu zeigen. Unter den beschriebenen extremen, im Laboratoriumsversuch gegebenen Bedingungen war mithin der Fluorverlust verhältnismäßig gering. —

Als Folge der Gasphasenbildung eines Holzschutzmittels treten in der Praxis, wie bereits erwähnt wurde, unter anderem leicht Glasverätzungen auf, die z. B. bei Beschädigungen der Fensterscheiben eines behandelten Dachbodens zu Ersatzansprüchen führen können. In diesem Zusammenhang wird häufig die Frage aufgeworfen, wie lange die Gefährdung von Glas nach der Behandlung anhält. Im Einzelfall wird die Antwort darauf je nach den örtlichen Gegebenheiten verschieden ausfallen müssen. Um aber hierüber einen Anhaltspunkt zu erlangen, wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen jeder im Laboratorium und Keller frei lagernde Fichtenholzabschnitt unmittelbar nach der Behandlung derart mit 2 Gläsern (Objektträgern) belegt, daß sich letztere durch zwei an ihren Schmalseiten untergelegte Leisten in einem Abstand von $\frac{1}{2}$ cm von der Holzoberfläche befanden und somit auf kürzeste Entfernung unmittelbar von der Gasphase getroffen werden konnten. In verschiedenen großen Zeitabständen wurden die Objektträger erneuert. Dabei ergab sich nach anfänglich starken Beschädigungen, daß am 195. Tage nach der Durchführung der Schutzbehandlung für die Dauer von 51 Tagen auf das Holz gebrachte Gläser zwar nur noch schwache, aber durchaus eindeutige Verätzungen aufwiesen. Nach insgesamt 246 Tagen aufgelegte Objektträger dagegen blieben klar bzw. zeigten nur noch teilweise sehr geringfügige Schäden. Diese Feststellung deckt sich insofern mit den Ermittlungen über die Abwanderung des Fluors aus dem Holz, als hiernach in der Zeit von etwa 240 ... 280 Tagen nach Aufbringung des Holzschutzmittels die Fluorabgabe praktisch zum Stillstand kam (Abb. 4 u. 5).

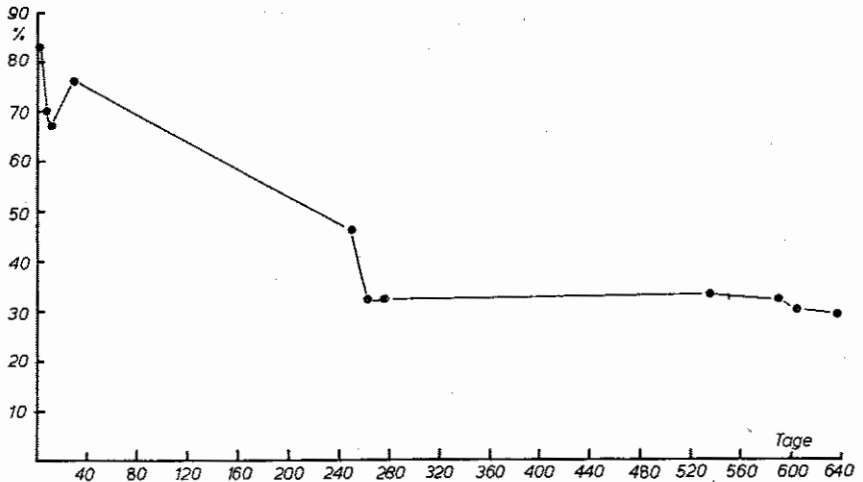


Abb. 5. Fluorgehalt in Prozenten der aufgetragenen Durchschnittsmenge in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung (Fichte, Seitenflächen).

Unter den Gesichtspunkten, die im Zusammenhang mit dem Fluorschwund für die Praxis von Bedeutung sein könnten, verdient schließlich noch eine Frage Erwähnung: Es handelt sich um die Abnahme des Gehaltes bei unterschiedlicher Lage der Holzoberfläche im Raum, wenn die Balken vor ihrem Einbau gleichmäßig behandelt und getrocknet wurden. Derartige Balken sind bei der Probenentnahme auf einem sanierten und teilweise erneuerten Dachstuhl neben dem nicht ausgewechselten Holzwerk zu berücksichtigen. — Zur Klärung dieser Frage erfolgte die Trocknung und Lagerung der Kiefernholzer in der auf S. 6 beschriebenen Art; die jeweils von einem Untersuchungstermin stammenden Proben-ergebnisse wurden unter dem in Rede stehenden Gesichtspunkt einander gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, daß die topographische Lage der behandelten Holzoberfläche keinen Einfluß auf den Fluorgehalt hatte. So ergab z. B. die Untersuchung der Oberseite eines waagrecht liegenden Versuchsstückes im Mittel von 2 Proben einen errechneten Schutzmittelgehalt von 24 g/m^2 , während die gegenüberliegende, d. h. untere Fläche im Mittel 23 g/m^2 aufwies. Für einen anderen Vergleichsfall lauten die entsprechenden Zahlen 25 g , 26 g und für eine Seite, d. h. also senkrecht stehende Fläche, 22 g . Diese Werte beziehen sich auf Kernholz. Für die Splintpartien ergab sich dasselbe Bild (z. B. oben: 40 g , unten: 40 g , seitlich: 36 g).

c) Schlußfolgerungen

In Anbetracht der in den beiden vorhergehenden Kapiteln aufgezeigten, bei der Bewertung der Analysenergebnisse zu berücksichtigenden vielfältigen Gesichtspunkte liegt die Frage nahe, mit welcher Genauigkeit im praktischen Fall auf Grund der Fluorbestimmung etwas über die angewendete Dosierung des Holzschutzmittels ausgesagt werden kann. Man muß dabei über die aufgeführten Faktoren hinaus bedenken, daß in der Praxis die Verteilung der Schutzmittellösung auf das Holz nicht so gleichmäßig wie im Versuch möglich ist. Dieser Umstand kann bei der Stichprobenatur der Untersuchungen zu Fehlschlüssen führen. Handelt es sich um die Nachprüfung einer angegebenen Dosierung, so kommt hinzu, daß die Größenberechnung der zu behandelnden Holzoberfläche verständlicherweise zumeist nicht sehr genau ist und damit auch die vorgesehene Schutzmittelmenge nicht exakt innegehalten wird. Nicht zuletzt aber ist zu erwähnen, daß nach der Gebrauchsanweisung für das in den Versuchen verwendete Schutzmittel „die insgesamt aufzubringende Schutzmittelmenge dem zu schützenden Querschnitt entsprechend zu verteilen“ ist, d. h., daß stärker dimensionierte Querschnitte größere Dosen erhalten sollen als schwächere Hölzer. Die Beachtung dieser sachlich sicherlich berechtigten und aus praktischen Erwägungen nicht exakter zu fassenden Vorschrift bedeutet naturgemäß um so mehr eine weitere Erschwernis bei der Bewertung von Analysenergebnissen, als dabei mit exakten Zahlenwerten gar nicht operiert werden kann.

Trotz aller dieser Umstände wird man die Frage nach der Brauchbarkeit der Fluorbestimmung bei der Durchführung von Kontrollmaßnahmen nicht zu pessimistisch beurteilen müssen. Es ist nach dem Gesagten zwar unmöglich, zu entscheiden, ob z. B. ein Dachstuhl mit einer Schutzmittelmenge von 50 g oder 65 g/m^2 Holzoberfläche behandelt wurde. Das dürfte jedoch praktisch zumeist auch von untergeordneter Bedeutung sein. Vielmehr lautet die an den Sachverständigen gestellte Frage gemeinhin etwa folgendermaßen: Wurde die Dosierung genügend hoch gewählt, d. h. ist diese z. B. mit $80 \dots 100 \text{ g je m}^2$ Holzoberfläche anzuneh-

men? Die Beantwortung einer derartigen Frage dürfte auf Grund einer hinreichenden Zahl von Analysenwerten ohne weiteres erfolgen können. Allerdings gehören dazu in Anbetracht der dabei zu berücksichtigenden Umstände einschlägige Erfahrungen; mit der richtigen Durchführung der Analysen allein ist es nicht getan. Ebenso ist — wie eingangs bereits angedeutet — naturgemäß Voraussetzung, daß nicht nur das jeweils verwendete Holzschutzmittel und sein Fluorgehalt, sondern auch der Verlauf und der Umfang seiner Fluorverluste bekannt sind.

Wenn man die einzelnen für die Beurteilung von Analyseergebnissen wichtigen Gesichtspunkte im Hinblick auf ihre Bedeutung und ihre Berücksichtigung in der Praxis zusammenstellt, so ist darüber folgendes zu sagen:

1. Das Kalenderdatum der Behandlung ist zumeist ohne weiteres zu ermitteln; die Zeitspanne zwischen letzterer und dem Untersuchungstermin ist gemäß dem darüber Gesagten zu berücksichtigen.

2. Die Lage der Fläche im Raum, von der die Proben entnommen werden, ist ebenfalls zu vermerken. Auf Grund der im folgenden Kapitel zu besprechenden, in der Praxis durchgeführten Untersuchungen ist der Einfluß der Flächenlage auf den Fluorgehalt aber offensichtlich nicht so groß, wie nach den Mitteilungen von B a v e n d a m m und E h l e r s über die unterschiedliche Aufnahme von Schutzmittellösungen durch verschieden stark geneigte Flächen zu erwarten stände. — Ist das Holz vor dem Einbau behandelt, entfällt dieser Punkt.

3. Was die Holzart anbetrifft, so ist bei der Fichte unter im übrigen gleichen Bedingungen unter Umständen mit weniger Fluor zu rechnen als bei der Kiefer, da letztere ein besseres Aufnahmevermögen für Schutzsalzlösungen besitzt als die Fichte. Darüber hinaus wäre zu beachten, daß die Fluorabgabe bei der Fichte offensichtlich etwas intensiver verläuft als bei der Kiefer. — Es ist allerdings nicht immer möglich, beide Holzarten im Dachstuhl eindeutig zu unterscheiden. Nicht selten sind sie nebeneinander verbaut. Als Hilfsmittel zur Unterscheidung kann in manchen Fällen das Kiefern-Kern-Reagens (M a h l k e, T r o s c h e l und L i e s e, 4) herangezogen werden. Letzteres färbt Kiefernkernholz intensiv rot, während der Splint sowie Fichtenholz einen braunen Ton annehmen.

4. Bei Kiefernholz sind die erheblichen Unterschiede im Fluorgehalt des Kerns und des Splints zu berücksichtigen. Die Unterscheidung kann im Zweifelsfall nach Entnahme der Probe durch Behandeln des Bohrloches mit dem Kiefern-Kern-Reagens erfolgen. — Dagegen gibt es keine Möglichkeit, die Grenze zwischen dem Reif- und dem Splintholz der Fichte festzulegen.

5. Für die Probenentnahme ist die Tiefeneinstellung des Bohrgerätes so zu wählen, daß die in das Holz eingewanderten Schutzmittelanteile restlos erfaßt werden. Dazu wird vor der Entnahme mit einem Zuwachsbohrer an verschiedenen Stellen dem Gebälk ein mehrere Zentimeter langer Bohrkern entnommen und an diesem mit Hilfe des Zirkon-Alizarin-Reagens qualitativ die Eindringtiefe ermittelt.

3. Untersuchungen in der Praxis

Im Rahmen des vorliegenden Untersuchungsplanes war es notwendig, die laboratoriumsmäßig erhaltenen Erkenntnisse in der Praxis anzuwenden und zu überprüfen. Dazu wurden mehrere, von verschiedenen zuverlässig arbeitenden Holzschutzunternehmen sanierte Dachstühle ausgewählt. Bei dem dabei verwen-

deten Schutzmittel handelte es sich um dasselbe Fabrikat, das für die Versuche herangezogen worden war. Von seiten des Instituts war keine Beaufsichtigung der Arbeitsdurchführung erfolgt, vielmehr erhielten die Unternehmen von der geplanten Überprüfung erst längere Zeit nach Beendigung der Maßnahmen Nachricht. Damit ist die Gewähr gegeben, daß die Arbeiten nicht etwa besonders sorgfältig, sondern in der praktisch üblichen Weise vorgenommen wurden. Im folgenden sind die Ergebnisse von zwei Kontrollen wiedergegeben:

Dachstuhl Nr. 1

Gesamtgröße der abgewickelten und behandelten Holzoberfläche: 2700 m². Da es sich um ein Behördengebäude (Finanzamt) handelt, wurde das Aufmaß von der Holzschutzfirma im Benehmen mit dem zuständigen Bauamt ermittelt.

Dosierung: Vorgesehen war eine Dosierung von 150 g/m². Verarbeitet wurden 450 kg des Mittels, d. h. je m² durchschnittlich 166 g, abzüglich 25 % Spritzverlust = ca. 125 g/m². Diese Zahl darf als gesichert angesehen werden, da — abgesehen von der Glaubwürdigkeit der betreffenden Holzschutzfirma — der Auftraggeber das Schutzmittel unmittelbar an die eigene Adresse liefern ließ, es unter Verschuß nahm und den restlosen Verbrauch während der Arbeit durch einen Beauftragten überwachte.

Anwendungstechnik: Spritzen.

Zeitspanne zwischen Behandlung und Probenentnahme: 362 Tage.

Holzart: Kiefer. —

Die Proben wurden lediglich den Splintpartien entnommen, und zwar von Ständern, Sparren, Zangen und Verstrebrungen. Auf Grund voraufgegangener qualitativer Untersuchungen erwies sich eine Entnahmetiefe von 1,5 cm als ausreichend. Die entstandenen Bohrlöcher wurden verdübelt.

Tabelle 10
Untersuchungsbefunde von Dachstuhl Nr. 1 (Erläuterung s. Text)

Probe Nr.	Lage der Fläche im Raum (vgl. Abb. 6)	Querschnittgröße des Gebäktheiles	Fluorgehalt in % der aufgebrachten Menge	Mittelwert
1	waagrecht Oberseite	8 × 16 cm	55	54
2	waagrecht Oberseite	8 × 16 cm	53	
3	waagrecht Unterseite	20 × 18 cm	41	40
4	waagrecht Unterseite	20 × 18 cm	39	
5	45° geneigt Oberseite	20 × 16 cm	45	51
6	45° geneigt Oberseite	20 × 16 cm	56	
7	45° geneigt Unterseite	20 × 16 cm	40	36
8	45° geneigt Unterseite	20 × 16 cm	36	
9	45° geneigt Unterseite	20 × 16 cm	33	
10	senkrecht	15 × 15 cm	30	39
11	senkrecht	16 × 16 cm	43	
12	senkrecht	20 × 16 cm	56	
13	senkrecht	20 × 16 cm	28	
14	senkrecht	14 × 14 cm	6	—

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tab. 10 unter jeweiliger Bezeichnung der Querschnittgröße des Gebälkteiles sowie der Flächenlage wiedergegeben. Was letztere anbetrifft, so sei zur Erleichterung der Orientierung auf Abb. 6 verwiesen. Die einzelnen Analysenwerte wurden in % der Dosierung des Schutzmittels (125 g/m²) umgerechnet. Wie man sieht, schwanken die Zahlen — von einer Ausnahme abgesehen (Probe Nr. 14) — zwischen 28 % und 56 % (Mittelwert: 43 %). Da in den Versuchen nach der vorliegenden Zeitspanne von 362 Tagen zwischen Behandlung und Probenentnahme für Kiefernspiltholz mit einer Minderung des Fluorgehaltes auf etwa 40–50 % der Dosierung zu rechnen war (s. Abb. 4), ist die Übereinstimmung gut, und man hätte auf Grund der Analysenergebnisse größenordnungsmäßig ohne weiteres auf die tatsächlich angewendete Dosierung geschlossen.

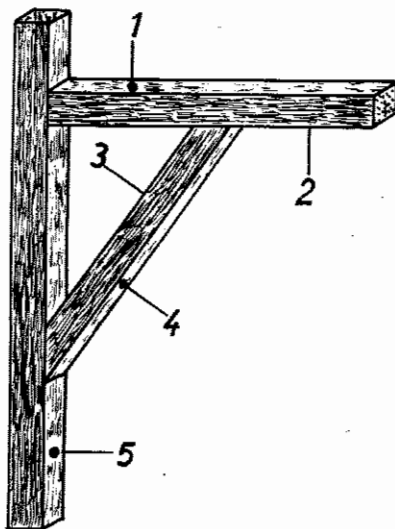


Abb. 6.

Lage der untersuchten Flächen:

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1 = waagrecht Oberseite | 4 = 45° geneigt Unterseite |
| 2 = waagrecht Unterseite | 5 = senkrecht |
| 3 = 45° geneigt Oberseite | |

Vergleicht man an Hand der Tab. 10 im einzelnen die Analysenwerte mit der Art der Flächenlage, so zeigt zwar „waagrecht Oberseite“ die höchste Durchschnittszahl (54 %), jedoch ist diese nur unerheblich größer als für „45° geneigt Oberseite“ (51 %). An senkrechten Flächen entnommene Proben dagegen wiesen im Mittel nur 39 % auf. Was die Lage „waagrecht Unterseite“ anbetrifft, so wären hier die geringsten Fluormengen zu erwarten. Die Analysen ergaben jedoch im Mittel 40 %, d. h. etwa ebensoviel wie für senkrechte Flächen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß bei der Durchführung der Arbeit die Lage „waagrecht Unterseite“ gefühlsmäßig besonders stark berücksichtigt wurde, um die hier zu erwartenden besonders hohen Tropfverluste auszugleichen.

Die vorliegenden Vergleichsmöglichkeiten zwischen der Querschnittgröße des Gebälkteiles und dem Fluorgehalt reichen für das Erkennen etwaiger Beziehungen

nicht aus. Zudem ist nicht bekannt, ob die oben erwähnte einschlägige Vorschrift in der Gebrauchsanweisung des Schutzmittels, nämlich stärkere Berücksichtigung der größer dimensionierten Hölzer, hinreichend beachtet wurde.

Einen auffallend niedrigen Fluorgehalt wies die Probe Nr. 14 auf. Letztere entstammte als einzige einem Ständer, der wegen fortgeschrittener Fraßtätigkeit der Hausbocklarven bebeilt und sorgfältig geglättet worden war. Infolgedessen besaß die erfaßte Stelle wahrscheinlich eine besonders geringe Aufnahmefähigkeit.

Dachstuhl Nr. 2

Größe der abgewickelten und behandelten Holzoberfläche: 370 m².

Dosierung: Der Dachstuhl wurde behandelt mit insgesamt 37 kg Schutzmittel, d. h. durchschnittlich 100 g/m², abzüglich 25 % Spritzverlust = ca. 75 g/m².

Anwendungstechnik: Spritzen.

Zeitspanne zwischen Behandlung und Probenentnahme: 275 Tage.

Holzart: Kiefer.

Die entnommenen Proben entstammten mit einer Ausnahme (Nr. 9 in Tabelle 11) lediglich den Splintpartien verschiedener Sparren, Ständer und Verstrebungen von annähernd derselben Querschnittgröße. Die Entnahmetiefe betrug auf Grund qualitativer Reagenzierung 1,5 cm.

Tabelle 11
Untersuchungsbefunde von Dachstuhl Nr. 2 (Erläuterung s. Text)

Probe Nr.	Lage der Fläche im Raum (vgl. Abb. 6)	Fluorgehalt in % der aufgetragenen Menge	Mittelwert
1	waagrecht Unterseite	18	22
2	waagrecht Unterseite	26	
3	45° geneigt Oberseite	48	59
4	45° geneigt Oberseite	70	
5	45° geneigt Unterseite	36	39
6	45° geneigt Unterseite	41	
7	senkrecht	24	27
8	senkrecht	30	
9	senkrecht	13	—

Die Tabelle Nr. 11 gibt über die Ergebnisse Aufschluß. Im Mittel wurde für die Splintproben Nr. 1–8 ein Wert von 37 % der angewendeten Dosierung (75 g/m²) errechnet. Nach den Versuchen wäre zwar ein etwas höherer Hundertsatz (mindestens etwa 40 %) zu erwarten; es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Proben von „waagrecht oben“ liegenden Flächen, d. h. mit besonders hohem Schutzstoffgehalt, nicht analysiert wurden. Im ganzen gesehen, darf man daher sagen, daß auch die Untersuchungsergebnisse des Dachstuhles Nr. 2 größenordnungsmäßig einen einigermaßen zutreffenden Rückschluß auf die angewendete Dosierung zuließen.

Was die einzelnen Flächen anbetrifft, so lagen die für „45° geneigt oben“ gefundenen Werte ebenso wie bei Dachstuhl Nr. 1 am höchsten, wenn man von der für Dachstuhl Nr. 2 nicht untersuchten Lage „waagrecht oben“ absieht. Dagegen wiesen „waagrecht unten“ liegende Flächen im Fall 2 im Gegensatz zu Dachstuhl Nr. 1 einen besonders niedrigen Fluorgehalt auf. — Allgemein wird man aber aus den Tab. 10 u. 11 den Schluß ziehen dürfen, daß die Flächen „waagrecht oben“ und „45° geneigt oben“ einen höheren Schutzstoffgehalt als die übrigen Lagen aufweisen.

Der aus dem Rahmen fallende geringe Fluorgehalt der Probe Nr. 9 (Tab. 11) von 13 % ist mit dem Umstand zu erklären, daß diese Probe nicht wie die übrigen dem Splint, sondern dem Kern entstammte. —

Die vorstehend mitgeteilten beiden Beispiele für die praktische Untersuchung von Dachstühlen mögen genügen. Sie zeigen einerseits, daß im Einzelfall mit Hilfe der Fluorbestimmung durchaus eine gute Vorstellung von der Höhe der Dosierung gewonnen werden kann, andererseits aber, daß eine Schematisierung derartiger Untersuchungen unmöglich ist.

Grundsätzlich gleiche Bilder ergaben sich bei weiteren Überprüfungen. Dabei konnte auch der in den Versuchen festgestellte unterschiedlich hohe Fluorgehalt des Reif- und des Splintholzes der Fichte für praktische Verhältnisse bestätigt werden.

III. Untersuchungen an einem SF-Salz

I. Material und Methodik

Als Versuchshölzer dienten sägerauhe Fichtensparren mit einem Querschnitt von 8×10 cm und einem auf das Darrgewicht bezogenen Wassergehalt von etwa 18 %. Zur Behandlung wurden mehrere 80 cm lange, trockenrißfreie Abschnitte der Sparren ausgewählt, die unter Ausschluß der Hirnflächen allseitig einen Anstrich mit der Schutzmittellösung erhielten. Die Dosierung betrug 30 g Schutzsalz je m² Holzoberfläche (vgl. S. 6). Anschließend wurden die Hölzer in zwei je 40 cm lange Teilstücke zerlegt und nach Abdichten der Hirnflächen mit einem farblosen Spirituslack derart waagrecht gelagert, daß sie allseitig von der Luft bestrichen werden konnten (vgl. S. 6). Die Hölzer fanden z. T. in einem Keller-raum (niedrige Temperatur und hohe Luftfeuchtigkeit) und z. T. im Laboratorium (Zimmertemperatur und niedrige Luftfeuchtigkeit) Aufnahme.

Zur quantitativen Untersuchung auf den Fluorgehalt wurden den Sparrenabschnitten in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung Proben entnommen und analysiert. Bezüglich der dabei angewendeten Methode sei auf S. 7 verwiesen. Auf Grund des mehrfach durchgeführten qualitativen Fluornachweises mit Hilfe des Zirkon-Alizarin-Reagens erwies sich die bei der Probenahme in allen Fällen von dem Bohrgerät erfaßte Holzschicht von 1,5 cm Stärke als völlig ausreichend, um die in das Holz eingewanderten Schutzmittelbestandteile restlos zu erfassen.

Was die Umrechnung des bei den Analysen auch hier als „NaF-Werte“ ermittelten Schutzmittelgehaltes anbetrifft, so ergab die Untersuchung des verwendeten Präparates, daß 100 Teile des letzteren im Durchschnitt 86,35 Teilen NaF entsprachen. Der jeweils gefundene NaF-Wert war mithin zur Erlangung des

Schuttmittelgehaltes mit 100 : 86,35, d. h. mit 1,158 zu multiplizieren. Die dabei errechnete Menge wurde stets auf 1 m² Holzoberfläche bezogen (s. S. 7) und ist bei den Versuchsergebnissen entweder unmittelbar in g/m² oder in ‰ der angewendeten Dosierung (= 30 g/m²) wiedergegeben.

Unabhängig von den Untersuchungen an den Sparrenabschnitten erfolgten Ermittlungen über den Fluorverlust an etwa 6 g schweren Kiefernspintklötzchen, die in der auf S. 14 beschriebenen Weise gleichzeitig eine genau abgewogene Menge des Präparates erhielten und nach unterschiedlich langer Lagerzeit als Ganzes auf den Fluorgehalt untersucht wurden.

2. Versuchsergebnisse

a) Die Verteilung des Fluors im Holz

Voraussetzung für die praktische Brauchbarkeit der Fluorbestimmungsmethode ist u. a., daß sich die Streuung der Analysenergebnisse bei gleichzeitiger Entnahme der Proben von derselben Balkenfläche in engen Grenzen hält (S. 18). Nur in diesem Fall dürfen aus den Resultaten Rückschlüsse auf den Fluor- und damit Schutzmittelgehalt größerer Gebäckteile gezogen werden. Es ist daher notwendig, die Ergebnisse unter den erwähnten Gesichtspunkten entnommener Proben miteinander zu vergleichen. Eine derartige Gegenüberstellung unter Aufführung der Entfernung der Entnahmestellen enthält die Tab. 12. Sie zeigt, daß die Vergleichsproben durchweg gut in ihrem Fluorgehalt übereinstimmen. Man darf daraus schließen, daß ebenso wie bei der Anwendung des BF-Salzes auch die mit dem SF-Salz im Anstrichverfahren behandelten Kanthölzer an jeweils einer Fläche eine ziemlich gleichmäßige Schutzmittelverteilung aufwiesen.

Tabelle 12

Fluorgehalt von je zwei derselben Balkenfläche entstammenden Proben, umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche

Abstand der Entnahmestellen der Proben 1 und 2 in cm	Errechneter Schutzmittelgehalt in g/m ²		Mittelwert
	Probe 1	Probe 2	
4	22	22	22,0
4	23	26	24,5
20	14	13	13,5
21	24	17	20,5
25	14	15	14,5
25	19	15	17,0

Ein anderes Bild ergibt sich dagegen, wenn man die von verschiedenen Flächen derselben Balken erhaltenen Analysenwerte miteinander vergleicht. Auch über diese Fragen wurden bereits mit dem BF-Salz Ermittlungen angestellt (S. 10), nach denen die Splintholzseiten der Fichtenhölzer in allen Fällen größere Schutzstoffmengen als die Reifholzseiten enthielten. Dasselbe trifft, wie aus Tab. 13 ersichtlich ist, für das SF-Salz zu: Bei jeweils gleichzeitiger Entnahme der Proben betrug der errechnete Schutzmittelgehalt der Reifholzseite nur 50,0 bis 86,2 ‰ (im Mittel aller Proben 68,4 ‰) des Gehaltes der Splintholzseite.

Tabelle 13

Fluorgehalt bei jeweils gleichzeitiger Entnahme der Proben von der Splintholz- und Reifholzseite derselben Versuchsbalken, umgerechnet in g des Schutzmittels je m² Holzoberfläche

Errechneter Schutzmittelgehalt in g/m ²		Schutzmittelgehalt der Reifholzseite in % des Gehaltes des Splintholzes
Splintholz	Reifholz	
34	23	67,6
33	28	84,8
35	21	60,0
28	14	50,0
29	25	86,2
24	14	58,3
17	14	82,3
24	14	58,3

Bei der praktischen Bewertung zum mindesten im Anstrichverfahren durchgeführter Holzschutzmaßnahmen ist mithin zu berücksichtigen, daß auch bei der Anwendung des untersuchten SF-Salzes mit einem unterschiedlich starken Schutzmittelgehalt des Reif- und des Splintholzes der Fichte gerechnet werden muß. Bei Kiefernholz wurden diese Verhältnisse nicht geprüft; es ist jedoch anzunehmen, daß für Kern und Splint dieser Holzart das gleiche wie für Reif- und Splintholz der Fichte gilt.

b) Die Abnahme des Fluorgehaltes im Holz

Bezüglich der Frage des Fluorschwundes in behandeltem Holz seien zunächst die Versuche besprochen, in denen mit dem Präparat behandelte Kiefernklötzchen nach unterschiedlich langer Lagerzeit analysiert wurden. Die Prüfung erstreckte sich auf zwei Versuchsreihen; über Einzelheiten gibt die Tab. 14 Aufschluß. Graphisch sind die Ergebnisse in Abb. 7 dargestellt. Wie man sieht, lassen die erhaltenen Daten eindeutig ein Abnehmen des Fluorgehaltes erkennen. Letzterer war nach einer Lagerzeit von 42 Tagen (Reihe I) bzw. 120 Tagen (Reihe II) auf 77,5 % bzw. 76,0 % des ursprünglichen Wertes abgesunken. Der Unterschied in dem Kurvenverlauf bei den beiden Versuchsreihen (s. Abb. 7) dürfte mit der Tatsache zu erklären sein, daß die relative Luftfeuchte während der Laufzeit der Reihe I (schnelle Abnahme der Fluormenge) im Lagerraum zwischen 60 und 72 % schwankte, während die entsprechenden Werte für die Reihe II (langsame Abnahme) zwischen 41 und 59 % lagen. Die Durchschnittstemperatur dagegen war in beiden Fällen etwa die gleiche (18–20° C).

Von Interesse dürfte ein Vergleich dieser Resultate mit den Ergebnissen der entsprechenden, mit dem BF-Salz durchgeführten Versuche sein. Dazu sind — basierend auf denselben Versuchsbedingungen und Lagerzeiten — folgende Zahlen einander gegenüberzustellen: Für das BF-Salz wurden ca. 52 % bzw. 56 % und für das SF-Salz ca. 77 % bzw. 76 % der ursprünglich aufgebrauchten Menge nachgewiesen. Die Verluste waren mithin bei dem SF-Salz etwa halb so groß wie bei dem BF-Salz. Trotzdem ist ihre Höhe so beachtlich, daß der Fluorschwund

Tabelle 14
Fluorgehalt bei verschieden langer Lagerung von behandelten Versuchsklötzchen

Dauer der Lagerung in Tagen nach der Behandlung	Versuchsreihe Nr.						
	I			Dauer der Lagerung in Tagen nach der Behandlung	II		
	Gefundene Fluormengen in % der eingebrachten Dosis des Holzschutzmittels				Gefundene Fluormengen in % der eingebrachten Dosis des Holzschutzmittels		
	Klötzchen		Mittelwert		Klötzchen		Mittelwert
a	b	a		b			
1	98	96	97,0	15	97	95	96,0
3	95	97	96,0	35	90	90	90,0
7	94	94	94,0	63	87	75	81,0
14	92	90	91,0	91	83	83	83,0
21	89	88	88,5	120	74	78	76,0
42	78	77	77,5	—	—	—	—

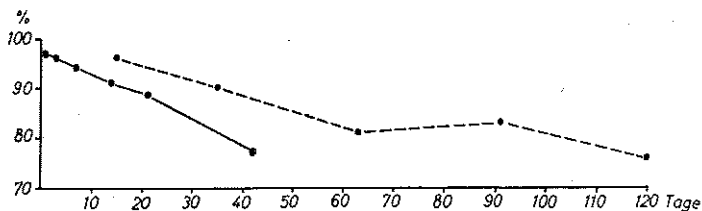


Abb. 7. Nachgewiesene Fluormengen in Prozent der eingebrachten Dosis bei verschieden langer Lagerung der Versuchsklötzchen.
(—: Versuchsreihe I; - - - - -: Versuchsreihe II)

bei der praktischen Bewertung von Analysenergebnissen auch bei Verwendung des SF-Salzes nicht vernachlässigt werden darf.

Was die Untersuchung an den Sparrenabschnitten betrifft, so wurden dabei die für die Lagerung im Keller und im Laboratorium erhaltenen Resultate jeweils zusammengefaßt, da sich ebenso wie bei dem BF-Salz eindeutige Unterschiede hinsichtlich des Fluorverlustes bei den beiden Lagerungsarten nicht ergaben. Dagegen erfuhren die Analysenergebnisse der von den verschiedenen Balkenflächen stammenden Proben eine getrennte Berücksichtigung. Die erhaltenen Daten sind in der Tab. 15 niedergelegt.

Bei ihrer Betrachtung fällt auf, daß sich für eine Reihe von Proben der Splintholzseite und der Seitenflächen Zahlenwerte von über 100 % der aufgetragenen Menge ergeben. Letzteres dürfte seine Erklärung darin finden, daß diese Flächen bei dem Anstrich trotz gleichmäßiger Berücksichtigung aller vier Balkenseiten mehr Schutzmittellösung aufnahmen als die Reifholzseite und damit eine stärkere Dosierung erhielten, als dem für sämtliche Flächen gemeinsam errechneten Durchschnittswert von 30 g/m² entsprach (S. 26). Andererseits lag die von der Reifholzseite aufgenommene Lösungsmenge offensichtlich unter dem Durchschnittswert (Tab. 15). — Für alle Flächen gilt jedoch, daß der Fluorgehalt mit dem Wachsen der seit der Behandlung verstrichenen Zeitspanne deutlich eine fallende

Tabelle 15

Fluorgehalt in Prozent der aufgetragenen Menge in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung (die Zahl der Einzelproben ist jeweils in Klammern gesetzt)

Zeit zwischen Behandlung und Probeentnahme in Tagen	Ergebnis in Prozent		
	Reifholzseite	Splintholzseite	Restliche zwei Seitenflächen
2	77 (1)	113 (1)	—
6	—	—	113 (4)
11	—	—	100 (2)
18	80 (5)	—	—
30	—	110 (1)	—
59	—	—	110 (2)
64	60 (2)	103 (2)	—
70	63 (2)	87 (2)	—
255	—	—	83 (2)
258	—	—	83 (6)

Tendenz aufwies (vgl. auch Abb. 8)³⁾. Im einzelnen war die Fluorabgabe offensichtlich nach etwa 70 Tagen Lagerzeit im wesentlichen beendet, denn die an diesem Termin entnommenen Proben wiesen 82 % (Reifholz) und 77 % (Splintholz) auf, während sechs weitere, nach insgesamt 255 bzw. 258 Tagen durchgeführte Analysen einen nur unwesentlich geringeren Wert, nämlich 73 % (Seitenflächen)⁴⁾ erbrachten (vgl. Tab. 15). Größenordnungsmäßig entsprechen die beiden erstgenannten Prozentsätze den bei etwa gleicher Lagerzeit in den Klötzchenversuchen (Versuchsreihe II) gefundenen Zahlen.

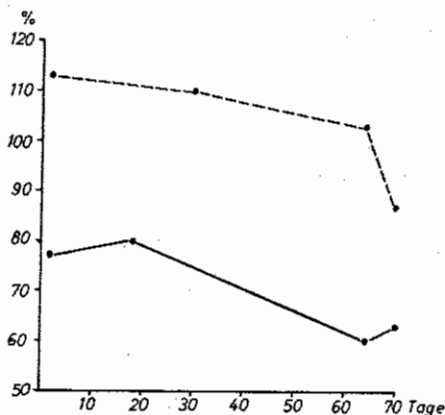


Abb. 8. Fluorgehalt in Prozent der aufgetragenen Durchschnittsmenge in verschiedenen Zeitabständen nach der Behandlung.

(—: Reifholzseite; - - -: Splintholzseite)

³⁾ Der Wassergehalt der Hölzer wurde während der Versuche an Hand von Bohrproben wiederholt ermittelt. Er schwankte — bezogen auf das Darrgewicht — zwischen 13% und 20%.

⁴⁾ Für die Errechnung dieser Prozentzahlen wurden die 2 und 6 Tage nach der Behandlung ermittelten Werte von 77% (Reifholz) bzw. 113% (Splintholz und Seitenflächen) gleich 100 gesetzt.

Der Fluorverlust durch Abgabe an die Atmosphäre wirkt sich bei der Anwendung von BF-Salzen — wie auf S. 14 ausgeführt — in der Praxis auf Glas und andere Materialien unter Umständen sehr nachteilig aus. Derartige Schäden sind bei dem untersuchten SF-Salz der geringeren Fluorabgabe entsprechend nur in kleinerem Ausmaß zu erwarten. Klagen aus der Praxis z. B. über Verätzungen von Fensterscheiben nach Durchführung von Holzschutzmaßnahmen mit diesem Präparat sind mir nicht bekannt. Es ist in diesem Zusammenhang aber bemerkenswert, daß B ö m e c k e (3) bei Untersuchungen über die Verträglichkeit von Holzschutzmitteln mit Lagerobst eine Beeinträchtigung von Äpfeln (Fäulnis und Beigeschmack) u. a. auch durch verschiedene SF-Salze feststellte. Die Früchte waren auf bzw. in unmittelbarer Nähe von behandeltem Holz gelagert worden⁵).

IV. Zusammenfassung

Bei der Nachprüfung von Holzschutzmaßnahmen ist es vielfach erwünscht, Feststellungen über die angewendete Dosierung der Schutzmittel zu machen. Soweit es sich dabei um Präparate auf Fluorbasis handelt, schien die Möglichkeit dazu mit Hilfe eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Fluor im Holz gegeben, das S c h u c h in Anlehnung an eine bereits bekannte Methode ausarbeitete. Es wurde daher an einem im wesentlichen aus Bifluoriden bestehenden Handelspräparat (BF-Salz) sowie an einem SF-Salz (Hauptbestandteil: Magnesiumsilicofluorid) untersucht, inwieweit aus den Analysenergebnissen dem behandelten Holz entnommener Proben auf die Dosierung geschlossen werden darf. Zur Entnahme der Proben fand das von S c h u c h entwickelte Bohrergerät Verwendung. Es zeigte sich, daß bei praktisch gleichmäßiger Behandlung von Versuchsbalken im Streichverfahren verschiedene Momente die Höhe der nachweisbaren Fluormenge beeinflussen. Dabei ist einmal die Zeitspanne zwischen dem Behandlungs- und Untersuchungstermin von Bedeutung. Weiterhin sind bei der Probenentnahme Art und Aufbau (z. B. Kern, Splint) des Holzes zu beachten. Schließlich spielt die topographische Lage der Holzoberfläche eine Rolle.

Art und Umfang der Einflüsse dieser Faktoren auf den Fluorgehalt behandelten Holzes wurden im einzelnen aufgezeigt. Die sinngemäße Berücksichtigung dieser Verhältnisse bei der Bewertung einschlägiger Analysenergebnisse ermöglicht es, rückwirkend die Dosierung der verwendeten Schutzmittel größenordnungsmäßig festzustellen. Dieses Ergebnis konnte durch praktische Untersuchungen an sanierten Dachstühlen erhärtet werden.

Da die Untersuchungen sich lediglich auf zwei Präparate beziehen und die Ergebnisse nur auf diese Fabrikate angewendet werden können, sind für chemisch andersartige Schutzmittel insbesondere auch im Hinblick auf den Fluorverlust weitere einschlägige Versuche wünschenswert.

Die Durchführung der für einen gesicherten Kontrollbefund notwendigen Analysen ist zeitraubend und verhältnismäßig kostspielig, so daß nicht jeder

⁵) Damit steht in Einklang, daß B e c k e r (Ein weiterer Beitrag zur Prüfung der Berührungsgifte von Holzschutzmitteln. Holz als Roh- u. Werkstoff 5. 1942, 152—156) eine abtötende Berührungs- bzw. Atemgiftwirkung von Magnesiumsilicofluorid auf Hausbocklarven feststellte. Die Giftigkeit war allerdings von der Lagerungszeit der mit diesem Stoff behandelten Hölzer nur sehr wenig abhängig.

behandelte Dachstuhl ohne weiteres einer derartigen Überprüfung unterworfen werden kann. Im Zweifelsfall jedoch oder bei größeren Bauobjekten ist die Methode durchaus anwendbar.

V. Literatur

1. Bavendamm, W., u. Ehlers, W., Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Bauholz durch Streichen und Spritzen. Holz als Roh- u. Werkstoff 12. 1954, 183–185.
2. Becker, G., Neue Erkenntnisse über Fluor-Verbindungen im Holzschutz. Angew. Chemie 62. 1950, 382–385.
3. Bömeke, H., Verträglichkeit bzw. Unverträglichkeit der Holzschutzmittel mit dem Lagerobst. Mitt. Mitgl. Obstbauvers.ring 'Altes Land usw., Jork, 10. 1955, 106–109.
4. Mahlke, Troschel u. Liese, J., Handbuch der Holzkonservierung. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950. 3. Aufl., 571 S., 244 Abb.
5. Schuch, K., Untersuchungen über den quantitativen Nachweis der Feuerschutzmittel auf Phosphatbasis. Holzforschung 5. 1951, 74–80.
6. Schuch, K., Über die Schädigung von lagerndem Obst durch ein bifluoridhaltiges Holzschutzmittel. Nachr.bl. dtsh. Pfl.schutzd., Braunschweig, 4. 1952, 136–137.
7. Schuch, K., Zur Methodik der Fluorbestimmung in der Holzschutzforschung. Holzforschung 7. 1953, 18–25.
8. Schulze, B., Grundsätzliches und Kritisches zur Hausbockkäfer-Bekämpfung. Berliner Bauwirtschaft 1954, 4 S.
9. Schulze, B., Zur Frage des Nachweises der Fluorverbindungen im praktischen Holzschutz. Holz als Roh- u. Werkstoff 12. 1954, 320–324.
10. Schulze, B., u. Gasda, G., Die Verdunstbarkeit von Holzschutzmitteln und ihre Prüfung. Holzforschung 8. 1954, 49–53, 78–87.
11. Schulze, B., u. Müller, R., Über das Verhalten von freiem Fluorwasserstoff im Holz. Angew. Chemie 65. 1953, 344–346.
12. Strache, F., Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von fluorhaltigen Schutzmitteln im Holz. Holzforschung 7. 1953, 111–116.

Die Schutzsalzaufnahme von Fichten-Masten bei der Tränkung im Saftverdrängungs-Verfahren

(Mit 4 Abb. u. 3 Tab.)

Von

H. Z y c h a und F. H e r b o l d

Institut für forstliche Mykologie und Holzschutz Hann. Münden

1. Einleitung
2. Quantitative Salzbestimmungen an mehreren im Trogsaug-Verfahren getränkten Masten¹⁾
 - a) Material und Methode
 - b) Ergebnisse
3. Berechnung der maximal möglichen Salzaufnahme beim Trogsaug-Verfahren
4. Bemerkungen zum Boucherie-Verfahren
5. Folgerungen für die Praxis
6. Zusammenfassung der Ergebnisse
7. Literatur

I. Einleitung

Über die Schutzbehandlung hölzerner Leitungsmasten gibt es ein umfangreiches Schrifttum, welches sich jedoch vorwiegend mit verfahrenstechnischen Fragen und der Ermittlung der erzielten Verlängerung der Gebrauchsdauer der Masten befaßt. Obwohl man sich somit seit einer Reihe von Jahren bemüht, einen modernen, auf zuverlässigen Unterlagen beruhenden Holzschutz zu schaffen, fehlen selbst bei Verfahren, welche längst im Großbetrieb angewandt werden, die grundlegenden Untersuchungen über die erzielbaren Aufnahmemengen und Eindringtiefen der Schutzstoffe. An der Schaffung solcher Grundlagen zu arbeiten, war das Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Wenn hier die Saftverdrängungs-Verfahren besonders ins Auge gefaßt werden, so geschieht dies deshalb, weil es gerade bei diesen Verfahren besonders schwer ist, im praktischen Betrieb die tatsächliche Aufnahme an Schutzstoff nachzuweisen bzw. zu kontrollieren. Während man bei einer Trogimprägnierung oder einer Kesseldruckimprägnierung durch Wägung der Masten und durch Ermittlung der Veränderung der Konzentration der Imprägnierflüssigkeit mit technisch genügender Genauigkeit die tatsächlich erzielten Aufnahmen an Schutzmittel auch im laufenden Betrieb bestimmen kann, läßt sich in der Praxis der Saftverdrängungs-Verfahren zwar die Eindringtiefe, nicht aber die eingebrachte Schutzmittelmenge technisch zuverlässig kontrollieren. Will man hier einen wirklich sicheren

¹⁾ Bei der technischen Durchführung der Untersuchungen hat uns die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Mitteldeutschland, Hauptverwaltung Kassel, in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Nachweis erzielen, wieviel Schutzmittel in einem imprägnierten Mast vorhanden ist, so bleibt nur der Nachweis durch die quantitative chemische Analyse. Sie bildete daher das Gerüst unserer Untersuchungen.

Die Imprägnierung durch Saftverdrängung wird heute in größerem Maßstab nur nach dem alten Boucherie-Verfahren und dem jüngeren, von Dr. Gewecke eingeführten Trogsaug-Verfahren durchgeführt. In beiden Verfahren wird fast nur noch mit UA-Salzen gearbeitet, also mit Schutzmitteln, deren hauptsächlichster und pilzwidrigster Bestandteil Natriumfluorid ist. Als Grundlagen für die Durchführung der Verfahren in der Praxis sollen hier nur die Vorschriften der Deutschen Bundespost betrachtet werden, da praktisch nicht nur Post und Bahn, sondern auch andere Großverbraucher von Masten, wie die Elektrizitätswerke, sich ausschließlich nach diesen Normen richten.

Die im folgenden gebrachten Ergebnisse und Berechnungen sind zum Teil einer Dissertation (Herbold 1954) und zum Teil einem Vortrag (Zycha 1954) entnommen. Da die Dissertation nur in wenigen Exemplaren vorliegt und der genannte Vortrag bisher ebenfalls noch nicht gedruckt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit von den damaligen Befunden ausgegangen. Einige weitere Ergebnisse und neue Gesichtspunkte konnten angefügt werden. Wenn aber trotz aller Bemühungen immer noch ein nicht unwesentlicher Teil unserer Schlüsse der direkten und sicheren Beweisführung ermangelt, so mag der Grund hierfür in der großen Schwierigkeit der Materie gesehen werden. Eine Veröffentlichung der bisherigen Ermittlungen erscheint aber dringend geboten, damit dem Holz die bestmöglichen Eigenschaften verliehen werden können, und der Vorwurf einer schnellen Vergänglichkeit zurückgewiesen werden kann. So wurde versucht, aus dem vorhandenen Zahlenmaterial das Möglichste herauszuholen.

2. Quantitative Salzbestimmungen an mehreren im Trogsaug-Verfahren getränkten Masten

a) Material und Methode

Das Trogsaug-Verfahren nach Dr. Gewecke hat sich seit einigen Jahren wegen einer Reihe betriebstechnischer Vorteile viele Freunde erworben. Gemäß der FTZ-Norm der Deutschen Bundespost werden bei diesem Verfahren saftfrische Maste frisch geschält und, an den Hirnflächen mit speziellen Saugkappen versehen, in einen entsprechenden Trog eingebracht. Sodann wird der Trog mit der Imprägnierlösung gefüllt und alle Kappen werden an eine Vakuumleitung mit einem Unterdruck von etwa 650–700 mm Quecksilbersäule angeschlossen. Wenn nach 3 bis 6 Tagen die Salzlösung in radialer und axialer Richtung so weit eingedrungen ist, daß man an einem in der Mitte des Mastes entnommenen Bohrsplan an der Färbung erkennt, daß der ganze Splint durchtränkt ist, werden die Masten als fertig imprägniert betrachtet.

Die Versuchsmasten, über welche Herbold (1954) eingehend berichtet hat, wurden in einem beliebig herausgegriffenen Imprägnierwerk im normalen laufenden Betrieb zusammen mit anderen Masten getränkt. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: Es wurden 18 Fichten-Masten von etwa 22 cm Mittendurchmesser und 10 m Länge im Herbst 1952 eingeschlagen und ausgehalten. Die feinastigen Stämme waren I. bis II. Bonität, 80–90 Jahre alt, ohne Wuchsfehler und wiesen im Splint eine durchschnittliche Jahrringbreite von 0,9 mm

auf. Sofort nach dem Einschlag wurde an je einer Scheibe vom Zopf- und Fußende die Splintgrenze, erkennbar an dem sichtbaren Feuchtigkeitsunterschied zwischen Splint und Reifholz, mittels Kopierstift markiert und an einzelnen Proben durch Wassergehaltsbestimmungen kontrolliert.

16 Stämme kamen 3 Tage nach dem Einschlag zum Imprägnierwerk, während die beiden restlichen zunächst im Walde zurückblieben. Von den 16 wurden 4 durch Berieseln feucht erhalten, die übrigen zu je 2 in Abständen von 14 Tagen zusammen mit anderen Masthölzern imprägniert. Es ergab sich somit folgende Reihenfolge für die Schutzbehandlung: Zuerst 6 der normal gelagerten Masten, dann 2 der berieselten, wiederum 6 normale und 2 berieselte und schließlich die im Walde verbliebenen, die somit genau 4 Monate nach dem ersten Mastenpaar imprägniert wurden.

Die Tränkung erfolgte in der von der Post vorgeschriebenen Weise, wobei technisch mit einer 1,5%igen UA-Salz-Lösung gearbeitet wurde. Das Salz bestand gemäß FTZ-Norm aus 26 % Natriumfluorid, 42 % Natriumbichromat und 32 % Dinatriumarsenat. Die aus dem Tränktrog laufend entnommenen Kontrollproben ergaben, chemisch analysiert, einen mittleren Gehalt an UA-Salz von 1,6 %. Die Tränkung dauerte bei Mast 1 bis 10 5–6 Tage, bei den restlichen mit Rücksicht auf die Kälte (Dezember) 7–9 Tage. Unmittelbar nach beendeter Tränkung wurde jeder Versuchsmast so in 4 Teile zerlegt, daß in der Mitte und in je 1 m Abstand vom Fuß- und Zopfende eine Scheibe von 5 cm Stärke entnommen werden konnte. Die noch gut erkennbare Splint-Reifholzgrenze wurde auf diesen Scheiben sofort gekennzeichnet, desgleichen die Eindringtiefe des an seiner Eigenfarbe kenntlichen Schutzmittels („sichtbar getränkte Zone“), welche nicht mit der Splintgrenze übereinstimmte. Eine Überprüfung mit dem üblichen Zirkon-Alizarin-Reagenz gemäß DIN 52 618 ergab eine Übereinstimmung der „sichtbaren Eindringtiefe“ mit der auf diese Weise nachgewiesenen. Die Scheiben wurden sodann bis zur analytischen Verarbeitung in einem trockenen Kellerraum etwa 3 Monate gelagert.

Quantitative chemisch-analytische Untersuchungen über den tatsächlichen Gehalt an Schutzmittel in imprägnierten Hölzern wurden bisher kaum durchgeführt oder doch nicht veröffentlicht. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß solche Analysen nicht nur umständlich und zeitraubend sind, sondern auch nur dann Vergleiche gestatten, wenn die Ergebnisse größerer Serien vorliegen. Diese Schwierigkeiten konnten hier überwunden werden. Es hätte aber begreiflicherweise zu weit geführt, hätte man alle Komponenten des verwendeten Salzgemisches einzeln nachweisen wollen. Aus dem Gehalt an einem Bestandteil des Schutzmittels aber auch auf den Gehalt an den übrigen zu schließen, ist immer etwas unsicher, da die verschiedenen Salzanteile möglicherweise sehr verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen. Um solche Schwierigkeit auf ein Mindestmaß herabzusetzen, wurde nicht der Gehalt an jener Salzkomponente untersucht, welche analytisch am leichtesten nachzuweisen ist, sondern an jener, welche ausschlaggebend ist für die biologische Wirksamkeit. Das ist im vorliegenden Fall das Natriumfluorid, für welches Schuch (1953) einen guten quantitativen Nachweis entwickelt hat. Es basieren daher alle Berechnungen auf den Ergebnissen von Fluoranalysen. Aus rein praktischen Gründen werden diese Werte jedoch stets auf UA-Salz, dessen NaF-Gehalt 26 % beträgt, umgerechnet (NaF-Gehalt $\times 3,85$). Man darf hierbei wohl von der Annahme ausgehen, daß beim

Saftverdrängungs-Verfahren der an sich schon geringe Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit der Schutzmittelkomponenten im Hinblick auf die Problemstellung dieser Arbeit unbedeutend ist und vernachlässigt werden kann. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Entnahme vergleichbarer Holzproben. Aus rein technischen Gründen mußte die Anzahl der zu analysierenden Proben auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Nachdem Voruntersuchungen gezeigt hatten, daß alle ermittelten vergleichbaren Analysenbefunde verhältnismäßig gut übereinstimmten, begnügten wir uns mit der Analysierung eines einzigen Sektors je untersuchter Probescheibe, da dies bereits je Mast 24 komplizierte Analysen erforderte, wozu noch jeweils eine entsprechende Anzahl von Blind- und Kontrollanalysen kam.

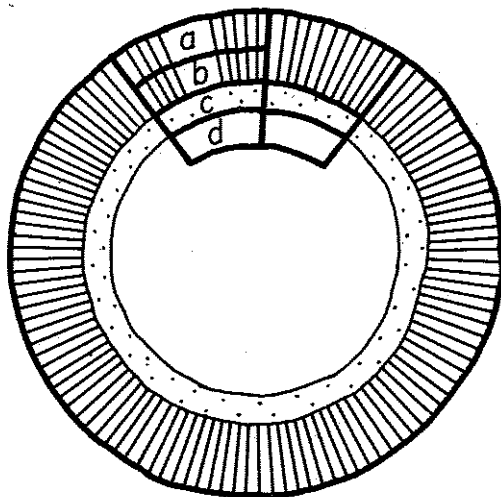


Abb. 1. Schema für die Entnahme der Analysen-Proben.

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wurde jeder Stammscheibe ein bis tief in das Reifholz reichender Sektor entnommen und so zerlegt, daß jeweils eine Probe die „sichtbar getränkte“ Zone (aus analysentechnischen Gründen in a und b geteilt), eine die restliche, nicht sichtbar getränkte Splintzone (c) und die dritte das äußere Reifholz (d) erfaßte.

Jede Probe wurde in 2 Teilen analysiert, so daß jeweils 2 Parallelwerte zur Verfügung standen. Da die Analysenproben mit Rücksicht auf mögliche Fluorverluste nicht gedarrt werden durften, wurden in unmittelbarer Nachbarschaft weitere Proben zur Ermittlung des Wassergehaltes entnommen, so daß aus dem Frischgewicht der Analysenprobe deren Darrgewicht errechnet werden konnte.

Die Bestimmung des Fluoridgehaltes im Holz erfolgte nach der von Schuch (1953) angegebenen Methode. Danach wird das Fluor im zerkleinerten Holz mit Calciumacetat festgelegt, dann wird bei etwa 500°C verascht und nach Zusatz von Überchlorsäure destilliert, worauf der Fluorgehalt mit Thoriumnitrat titrimetrisch bestimmt wird. Der gefundene Gehalt an NaF wird auf das errech-

nete Darrgewicht der Holzprobe bezogen. Da in der Holzschutzpraxis jedoch stets mit kg Salz je m³ Holz gerechnet wird, muß der gefundene Analysenwert entsprechend umgerechnet werden. Hierzu ist die Kenntnis der Rohwichte (spez. Gew.) des Holzes erforderlich; denn bei gleichem Gewichtsprozent-Gehalt an Schutzmittel enthält ein spezifisch schweres Holz wesentlich mehr Salz im Kubikmeter als ein leichtes. Für die getränkte Splintzone der untersuchten Masten wurde ermittelt, daß ein cm³ saftfrisches Holz im Mittel 0,500 g darrtrockene Holzsubstanz enthält (R = 0,500). Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Werte auf dieser Basis errechnet. Um den Salzgehalt der gesamten sichtbar getränkten Zone zu ermitteln, wurden die absoluten Holz- und Salzgewichte der Proben a und b addiert und daraus der Gehalt an kg je m³ errechnet. Damit aber der Salzgehalt — wie in der Praxis üblich — je m³ Mastholz angegeben werden kann, war es erforderlich, den Anteil der getränkten Zone am gesamten Querschnitt zu ermitteln. Dazu wurden auf Originalpausen aller Untersuchungsscheiben die eingezeichneten Flächen von sichtbar getränkter Zone und restlichem Splint planimetriert und deren Flächen auf den Gesamtquerschnitt jedes Stammes bezogen. Da das Reifholz (Probe d) stets ganz frei von Schutzsalz war, der nicht sichtbar getränkte Splint aber im Mittel nur einen Salzgehalt von etwa 5 % der in der sichtbar getränkten Zone nachgewiesenen Menge enthielt, wurde der Salzgehalt je m³ Mast nur aus dem Anteil der sichtbar getränkten Zone am ganzen Querschnitt berechnet.

b) Ergebnisse

Zunächst sei der Anteil der Splint- und Tränkzonen am gesamten Querschnitt und damit am Holz des ganzen Mastes betrachtet. Die Planimetrierung der verschiedenen Zonen ergab, daß der Splintanteil der einzelnen Stämme bei Mittelung der Werte für die Fuß-, Mitten- und Zopfscheibe zwischen 44,7 und 65,3 % der Gesamtfläche schwankt. Für alle untersuchten 18 Stämme ergibt der Durchschnitt 53,7 %. Im einzelnen zeigten sich bei zusammenfassender Betrachtung der jeweils aus den drei verschiedenen Stammartien entnommenen Schei-

Tabelle 1

	Fuß		Mitte		Zopf		Mittel	
	E	M	E	M	E	M	E	M
Splintanteil in % des Gesamtquerschnittes	69,1 40,8	54,1	63,6 44,8	51,0	43,8 67,2	55,8	65,3 44,7	53,7
Getränkte Zone in % des Gesamtquerschnittes	47,2 27,5	36,7	40,2 23,7	34,4	32,9 44,7	39,0	41,3 28,4	36,6
Getränkte Zone in % des Splintes	52,2 93,0	68,8	78,0 51,3	67,9	53,1 85,2	70,8	53,5 81,3	69,2
kg UA-Salz je m ³ getränkte Zone	4,91 11,11	7,81	4,81 10,81	7,98	5,89 12,98	8,26	5,54 10,78	8,06
kg UA-Salz je m ³ Mastholz		2,86		2,74		3,22	2,08 3,85	2,94

Extrem- („E“) und Mittelwerte („M“), jeweils 18 Maste

ben keine großen Unterschiede. Bei den Fußscheiben beträgt der Splintanteil durchschnittlich 54,1 %, in der Mitte 51,0 und bei den Zopfscheiben 55,8 % (s. Tab. 1 und Abb. 2). Bei den einzelnen Scheiben waren die Abweichungen im allgemeinen verhältnismäßig gering.

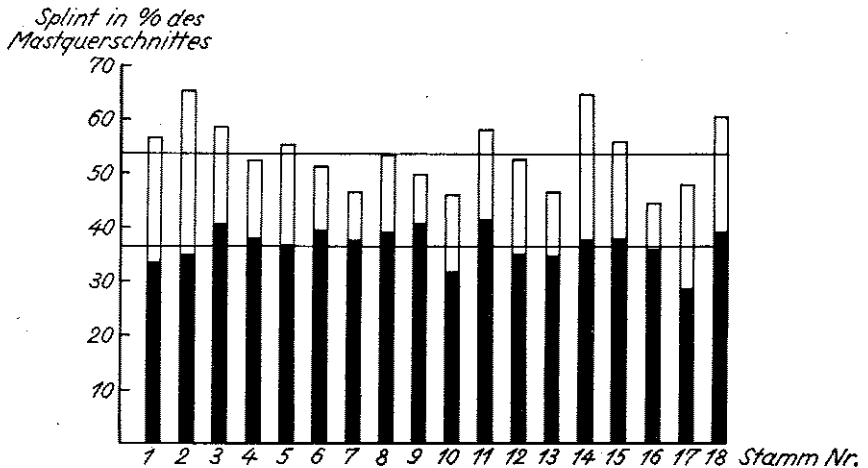


Abb. 2. Anteil an Splint und getränkter Zone in Prozent der Querschnittsfläche. Mittelwerte aus Fuß, Mitte und Zopf für die 18 Versuchsmasten.
Gesamthöhe der Säulen = Splintanteil,
schwarz = getränkte Zonen,
horizontale Linie = Mittelwerte aus allen 18 Stämmen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Anteile der sichtbar getränkten Zonen am Gesamtstamm (Abb. 2). Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind im Mittel 37 % des Querschnittes getränkt. Das bedeutet, daß hier nur in 69 % des Splintes die Salzlösung eingedrungen ist. Eine direkte Beziehung zwischen Splintbreite und Breite der imprägnierten Zone (Eindringtiefe) scheint jedoch nicht zu bestehen, wie aus Abb. 3 und 4 hervorgeht.

Ob diese unvollständige Tränkung des Splintes, welche sich Monate hindurch an allen Masten in fast gleicher Weise wiederholte, auf einem arbeitstechnischen Fehler im Werk (es wurde z. B. bei sehr niedriger Temperatur getränkt) beruht, ob dies mit der besondern Beschaffenheit bestimmter Holzherkünfte zusammenhängt oder ob etwa ein grundsätzlicher Mangel des Verfahrens vorliegt, können erst weitere Untersuchungen klären. Die laufende Entnahme von Bohrkernproben kann hier kein genügend genaues Bild ergeben.

Betrachtet man nun weiterhin die tatsächlich aufgenommene Salzmenge der 18 Versuchsmasten, so stellt man fest, daß die getränkte Zone der Masten etwa 8 kg UA-Salz je m³ enthält. Der Einfachheit halber sind in Tab. 1 neben den Mittelwerten wiederum nur die jeweils gefundenen höchsten und niedrigsten Werte angegeben. Bei der Beurteilung derartiger Schutzmittelaufnahmen wird in der Praxis leicht übersehen, daß man streng unterscheiden muß zwischen Schutzmittelgehalt in der getränkten Zone und Gehalt je m³ Mastholz. Im vorliegenden Fall enthalten 37 % des Holzes (= Anteil der getränkten Zone) etwa

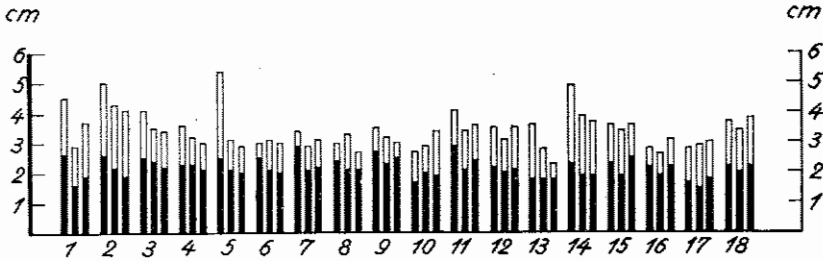


Abb. 3. Splintbreite und Eindringtiefe bei den Versuchsmasten Nr. 1 bis 18

- 1. Säule = Mastfuß,
- 2. Säule = Mastmitte,
- 3. Säule = Mastzopf,
- Gesamthöhe = Splintbreite,
- schwarz = Eindringtiefe des Schutzsalzes.

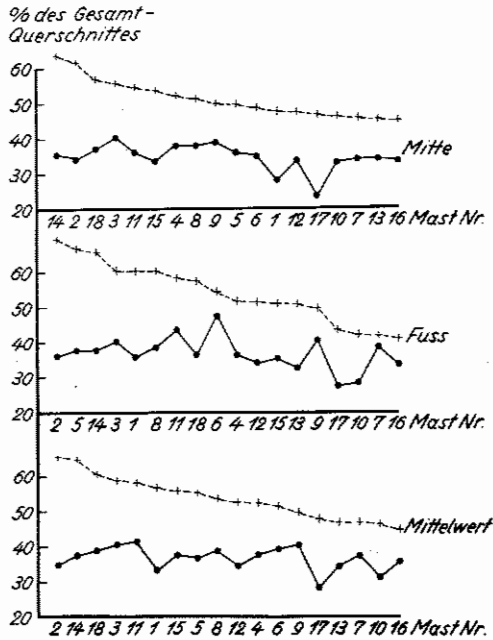


Abb. 4. Anteil des Splintes und der getränkten Zone in Prozent der Querschnittsfläche, geordnet nach fallenden Splintanteilen der Masten Nr. 1 bis 18, Mastmitte, Mastfuß und Mittelwert aus Fuß, Mitte und Zopf.

- + = Gesamtsplint,
- = getränkte Zonen.

8 kg Salz je m³. Auf das gesamte Holz berechnet, ergibt dies einen Salzgehalt von etwa 3 kg je m³. Auch hierfür sind die genauen Werte in Tab. I angegeben.

Schließlich wäre noch die Frage zu klären, ob beim Trogsaug-Verfahren etwa im Gegensatz zum Boucherie-Verfahren der Mittelteil des Stammes weniger Schutzmittel erhält als Zopf und Fuß. Nowak (1951) berichtet: „Der Eintritt der Salzlösung beim Trogsaug-Verfahren erfolgt durch die Markstrahlen längs des ganzen Stammumfangs, von der Mitte aus in Richtung der beiden Stammenden hin, wobei die aufgenommene Salzmenge an den beiden Austrittsstellen um ca. $\frac{1}{3}$ höher ist als im Mittelquerschnitt des Mastes“. Stellt man solchen mehr theoretischen Erwägungen unsere Versuchsergebnisse gegenüber, so zeigt sich, daß nach Beendigung der Tränkung alle Teile der getränkten Zone gleichmäßig von der Salzlösung durchströmt worden sind und die für den Anfang theoretisch zu fordernden Unterschiede zwischen den nahe an den Saugstellen gelegenen Stammteilen und den entfernteren (Stammmitte) bei genügend langer Dauer der Tränkung fast völlig ausgeglichen sind. Tab. I gibt auch hierüber Auskunft. Der an sich hier abzulesende Unterschied zwischen Mitte und Enden der Masten beträgt weniger als 10 % und kann als unbedeutend betrachtet werden.

3. Die theoretisch mögliche und die praktisch erreichbare Salzaufnahme beim Trogsaug-Verfahren

Die Saftverdrängungsverfahren wurden rein empirisch erarbeitet, und die hierbei erzielten Salzaufnahmen bisher mehr geschätzt als wirklich nachgewiesen. Die eingehende Untersuchung der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Maste nach verschiedenen Seiten hin ermöglicht es, jetzt auch theoretische Unterlagen für derartige Imprägnierverfahren zu schaffen.

Um das Verfahren wirklich beurteilen zu können, muß man zunächst wissen, wieviel Salz ein Mast aus einer Lösung bestimmter Konzentration überhaupt maximal aufnehmen kann. Dies läßt sich aus der Menge des „Saftes“, der verdrängt werden kann, ermitteln. Im folgenden soll versucht werden, mit Hilfe entsprechender Rechnungen Klarheit zu schaffen. Was die Methode solcher Rechnungen betrifft, so sei auf das Lehrbuch von Trendelenburg u. Mayer-Wegelin (1955) hingewiesen, in dem auf S. 232–236 eine klare Ableitung der Formeln gegeben ist, nach welchen im folgenden gerechnet wurde. Es muß jedoch betont werden, daß die Kompliziertheit der Materie und die starken individuellen Schwankungen der Holzeigenschaften verschiedener Stämme es nur gestatten, Näherungswerte zu erhalten. Dies dürfte aber genügen, da in der Praxis die Ergebnisse nicht für einen bestimmten Mast, sondern jeweils für ein Kollektiv gelten sollen.

Die Saftverdrängungs-Verfahren basieren darauf, daß die in den kapillaren Hohlräumen des Splintholzes eines waldfrischen Baumes befindliche Flüssigkeit durch Druck oder Vakuum entfernt und durch eine Schutzsalzlösung ersetzt wird. Die Menge an Salzlösung, welche sich maximal auf diese Weise einbringen läßt, hängt daher vor allem von dem Gesamtvolumen der vorhandenen Kapillaren ab. Das Volumen eines jeden Holzes setzt sich aus dem Volumen der Holzsubstanz und dem „Porenvolumen“ zusammen. Da wir es hier durchweg mit feuchtem Holz zu tun haben, muß berücksichtigt werden, daß die Holzsubstanz in feuchtem, d. h. gequollenem Zustand ein größeres Volumen besitzt als in trockenem Zustand. Die Holzsubstanz (Wandraum) aller Hölzer besitzt etwa die

gleiche Wichte (spez. Gew.). Deshalb ist das Porenvolumen um so größer, je geringer die Wichte des Holzes ist. Man kann daher aus der Rohwichte (spez. Gew. des Holzes) und der Reinwichte (spez. Gew. der Wandsubstanz) für jedes Holz das Porenvolumen ermitteln.

Die erwähnten Versuchsstämme zeigten im Splint eine mittlere Darrwichte (= Rohwichte in darrtrockenem Zustand) „ r_0 “ von $0,57 \text{ g/cm}^3$. Dem entspricht eine Raumdichte (darrtrockenes Holz je cm^3 gequollenes Holz) „ R “ von $0,500 \text{ g/cm}^3$. (Daß der Kern infolge breiterer Jahresringe eine niedrigere Rohwichte aufweist, interessiert hier nicht weiter, sei aber der Klarheit halber erwähnt.) Bei dieser Raumdichte nimmt die gequollene Holzsubstanz 45% des Volumens ein, während 55% des Volumens freier Porenraum sind, der mit Wasser oder Salzlösung gefüllt sein kann. Das Splintholz kann daher maximal 550 Liter Lösung je Kubikmeter aufnehmen. Wie auf Seite 37 gezeigt, beträgt der Anteil an Splint im Mittel 54% der Querschnittsfläche und damit des ganzen Mastholzes. Daraus ergibt sich, daß bei den untersuchten Masten maximal 54% von 550 l , das sind 297 l je m^3 Mast, aufgenommen werden können. Verwendet man eine 1% ige Schutzsalzlösung, so entspricht dies $5,5 \text{ kg}$ Salz je m^3 Splint oder $2,97 \text{ kg}$ je m^3 Mast, da die Mengen an Salz, welche während des Tränkvorganges in die gequollenen Holzwände diffundieren können, vergleichsweise gering sind und vernachlässigt werden können. Wird wie bei den analysierten Stämmen eine $1,6\%$ ige Lösung verwandt, so können im Splint maximal $8,8 \text{ kg}$ Salz je m^3 eingebracht

Tabelle 2 (Trogsaug-Verfahren)

Mast \varnothing (Mitte) cm:	22				15				
r_0 (Splintholz) g/cm^3	0,57				0,43				0,46
Porenvolumen in %	55				63				61
Splintanteil in % des Querschnittes	54				?				?
Getränkte Zone in % des Querschnittes	37	54 (37 + 17)			65			70	
Tränklösung: Salzgehalt in %	1,6 ¹⁾	2,1	1,6	2,1	1	1,5 ²⁾	2 ²⁾	1,5	2,1 ¹⁾
Salzaufnahme: Errechnetes Maximum									
kg je m^3 getränkte Zone	8,8	11,5	8,8	11,5	6,3	9,4	12,6	9,1	12,8
kg je m^3 Mast	3,3	4,3	4,8	6,2	4,1	6,1	8,2	6,4	9,0
Analyt. nachgewiesen									
kg/ m^3 Tränkkzone	8,1	—	—	—	5,2	—	—	—	10,9
kg/ m^3 Mast	2,9	—	—	—	3,4	—	—	—	7,7
Salzgehalt in % des errechneten Höchstwertes:	88	—	77	77	83	83	83	86	86
Salzaufnahme je m^3 Mast zu erwarten:	—	3,8	3,7	4,8	—	5,1	6,8	5,5	—
			(2,9+0,8)		(3,8+1,0)				

¹⁾ Tatsächlich nachgewiesener Salzgehalt.

²⁾ Salzgehalt entsprechend Tränkvorschrift.

werden, was 4,8 kg je m³ Mast entspricht. Da bei den Versuchsstämmen aber nicht der ganze Splint, sondern nur 69 % davon (37 % des Querschnittes) von der Tränkung erfaßt wurden, konnte die maximale Aufnahme bei Anwendung einer 1,6 %igen Lösung nur 3,3 kg Salz je m³ Mast betragen. Dieser theoretisch ermittelten maximalen Aufnahme von 3,3 kg entspricht eine analytisch nachgewiesene Menge von 2,9 kg, also 88 % der rechnerischen Maximalmenge (Tab. 2).

Um Anhaltspunkte für Vergleiche zu haben, wurden noch weitere, nach demselben Verfahren imprägnierte Masten untersucht. Es muß jedoch betont werden, daß im obigen Fall Mittelwerte von 18 Masten vorliegen, während von Vergleichsmasten nur einer (Tränklösung 1 %) bzw. zwei (Tränklösung 2,1 %) untersucht werden konnten. Alle Zahlenwerte sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Wie gezeigt wurde, haben die untersuchten 18 Leitungsmaste nur einen Gehalt an Schutzsalz von 2,9 kg je m³ Mast. Diese Menge liegt weit unter der üblicherweise gewünschten von 4,5 kg. Auch die Imprägnieranstalt selbst war von diesem Ergebnis überrascht, und man fragt sich daher, wieso die Salzaufnahme tatsächlich viel geringer ist, als sie von Gewecke (1940) errechnet wurde, der für eine Lösungskonzentration von 0,5 % eine Aufnahme von 0,6 % des Holzdarrgewichts, also 3 kg je m³, angibt. Diese Differenz klärt sich jedoch leicht auf, da trotz aller Technik zu wenig gerechnet worden ist. Einerseits wird nämlich oft übersehen, daß man zwischen Salzaufnahme je m³ getränkter Zone (Splint) und der — wie in der Praxis üblichen — auf das ganze Mastholz bezogenen Salzmenge unterscheiden muß. Andererseits spielt aber auch der Durchmesser des Mastes eine Rolle. Betrachtet man den rechten Teil der Tab. 2, so sieht man, daß bei diesen Masten relativ höhere Salzaufnahmen festgestellt werden. Dies liegt aber daran, daß in einem Fall Leitungsmasten mit einem Durchmesser von 22 cm untersucht wurden, im anderen aber Poststangen von nur 15 cm. Der Splintanteil ist stets bei stärkeren Bäumen geringer als bei schwächeren. Er beträgt hier bei den starken Masten etwa 54 %, bei den Stangen aber etwa 67 %. Dazu kommt noch, daß bei älteren Bäumen die Splintjahre rings meist enger sind und das Holz daher porenärmer ist. Die meisten Rechnungen und Vorschriften stammen von der Post, welche natürlich nur mit den von ihr zumeist verwandten Maststärken rechnet. Daher kommt es, daß bei gleicher Behandlung mit gleich konzentrierten Lösungen zwar der Salzgehalt im durchtränkten Splint sowohl bei 22-cm-Masten als auch bei 15-cm-Masten etwa 9 kg beträgt, daß die Verhältnisse aber ganz anders liegen, wenn man die Salzmenge nicht auf die getränkte Zone, sondern auf den ganzen Mast bezieht, wie dies in der Praxis stets üblich ist. In diesem Fall weisen die Postmasten einen errechneten Höchstgehalt von etwa 6 kg/m³ auf, während die stärkeren E-Masten nur knapp 5 kg/m³ erreichen können.

Dazu kommt noch, daß offenbar nicht immer der ganze Splint durchtränkt wird. Bei den Versuchsmasten hatten nur $\frac{2}{3}$ des Splintes die Lösung aufgenommen, so daß sich für die Salzaufnahme bei einer Tränkkonzentration von 1,6 % ein rechnerischer Höchstwert von nur 3,3 kg/m³ Mast ergibt. Ob die unvollständige Tränkung des Splintes etwa auf einen Tränkungsfehler (zu kalt?) zurückzuführen ist oder ob eine völlige Splintränkung bei stärkeren Masten aus technischen Gründen nicht erreichbar ist, können erst weitere Untersuchungen zeigen.

Es ist aber wahrscheinlich, daß der bei den Versuchsstämmen nicht getränkte innere Teil des Splintes auch bei sonst optimalen Bedingungen nur eine geringere Menge Tränklösung aufzunehmen vermag, als seinem Porenanteil entsprechen würde. Es hat sich nämlich folgende interessante Beziehung ergeben. Bei den Versuchsstämmen betrug der Wassergehalt des Splintes unmittelbar nach der Tränkung im Mittel 121 ‰, bezogen auf darrtrockenes Holz. Nach *Tren-delenburg* u. *Mayer-Wegelin* (1955) läßt sich für dieses Holz ein maximaler Wassergehalt von 136 ‰ errechnen. Von dieser Wassermenge sind etwa 26 ‰ zur Quellung der Zellwände festgelegt, während 110 ‰ als tropfbares Wasser den Gesamtraum der Kapillaren füllen. Wenn ein Wassergehalt von 121 ‰ gefunden wurde, so besagt dies, daß nur 121 weniger 26, gleich 95 ‰ Wasser je Gramm Darrgewicht für die Füllung der Poren vorhanden sind statt der theoretisch möglichen 110 ‰. Es sind also nur 86 ‰ der Poren von Wasser bzw. Lösung erfüllt. Diesem Wert würde man wahrscheinlich keine größere Bedeutung beimessen, wenn nicht eine gleiche Zahl auch an anderer Stelle erschiene. Aus Tab. 2 geht nämlich hervor, daß die in den Versuchsmasten analytisch nachgewiesenen Salzengen im Mittel 86 ‰ der errechneten Maximalwerte betragen. Wichtig erscheint dabei die Feststellung, daß sich die Wasser-Verteilung während der Tränkung offenbar überhaupt nicht geändert hat. Dies läßt sich auf Grund der nach dem Einschlag an Fuß- und Zopfende ermittelten Wassergehalte im Splint nachweisen. Im Mittel wurden hier 111 ‰ Wasser gefunden. Nach der Tränkung enthielten 69 ‰ des Splintes 121 ‰ Wasser, 31 ‰ nur 82 ‰, woraus sich ein integrierter Wert von 109 ‰ Wasser im Gesamtsplint ergibt! (Der Unterschied zwischen 109 und 111 ‰ erscheint unwesentlich, könnte aber sogar dadurch erklärt werden, daß beim Schälen äußere wasserreichste Jahresringe entfernt wurden, andererseits aber auch eine geringfügige Austrocknung eintrat.)

Man kann daher auf Grund dieser Übereinstimmungen folgende Arbeitshypothese aufstellen: Bekanntermaßen ist das Splintholz nie in seiner Gesamtheit voll mit Wasser gesättigt, sondern ein Teil der Poren der nach innen zu gelegenen Splintteile ist stets bereits mit Gas gefüllt. Hier ist also kein „Saft“ zu verdrängen, und die Luft, welche sich einmal eingefunden hat, läßt sich wahrscheinlich nicht mit so geringem Druck, wie er hier angewandt wird, entfernen. Stellt man den zunächst allerdings noch etwas unsicheren Faktor 86 ‰ in Rechnung, so hat man m. E. schon jetzt, ehe noch weitere Untersuchungen vorliegen, einen Weg, die je m³ Mast zu erwartende Salzaufnahme zu ermitteln, indem man von dem errechneten Höchstwert etwa 14 ‰ abzieht.

Eine derartige Hypothese widerspricht zunächst den Beobachtungen von *Winnig* (1939), welcher beim Boucherie-Verfahren eine Gewichtszunahme der Stämme angibt, so daß hier weitere Untersuchungen dringend geboten erscheinen.

Die Bearbeitung der Versuchsstämme läßt nun noch eine weitere Ermittlung zu. Wie erwähnt, bleibt bei den Versuchsstämmen etwa das innerste Drittel des Splintes ungetränkt. Hier hatte aber der Splint nachgewiesenermaßen nur einen Wassergehalt von 82 ‰, was bedeutet, daß von dem Porenhohlraum im Durchschnitt nicht, wie bei dem getränkten Teil, 86 ‰ mit Flüssigkeit erfüllt sind, sondern nur 51 ‰. Wie eben gezeigt, ist anzunehmen, daß dies nichts mit dem Tränkvorgang zu tun hat, sondern etwa dem Wassergehalt dieser Splintpartien im noch stehenden Stamm entsprechen dürfte. Besteht nun die oben aufgestellte

Arbeitshypothese zu Recht, so läßt sich errechnen, daß, selbst wenn es gelungen wäre, wirklich den gesamten Splint zu tränken, bei einer Lösung von 1,6 ‰ zu den vorhandenen 2,9 kg nur noch 0,8 hinzugekommen wären, so daß je m³ Mast eine Salzaufnahme von 3,7 kg zustande gekommen wäre und nicht 4,8 kg, welche nur bei völliger Füllung sämtlicher Splintporen, also auch der vorher mit Luft gefüllten, mit der Tränklösung zu erreichen wäre.

4. Bemerkungen zum Boucherie-Verfahren

Umfangreichere Untersuchungen von Masten, welche nach diesem Verfahren behandelt wurden, konnten leider nicht durchgeführt werden. Es liegen nur die Ergebnisse von einem Mast vor. Trotzdem erscheint ein Versuch, die an den Trogsaug-Masten gewonnenen Erfahrungen auch hier als Grundlagen anzuwenden, nicht uninteressant.

Bub-Bodmar u. Tilger (1922) rechnen mit einer Salzaufnahme von 5,5 kg je m³ Telegraphenstange bei Anwendung einer 1‰igen Lösung und von 8 kg bei einer 1,5‰igen Lösung. Auch Winnig (1939) gibt für das Boucherie-Verfahren einige Zahlen über Lösungs- und Salzaufnahme an. Nach seinen Angaben sollen Stangen aus Fichtenholz je m³ etwa 500 Liter Lösung aufnehmen. Dieser Wert kann jedoch theoretisch höchstens bei einem ungemein weitringigen Holz mit ungewöhnlich hohem Splintanteil erreicht werden und darf daher keinesfalls als Mittelwert zur Berechnung der Salzaufnahme herangezogen werden. Vielleicht wird allerdings in der Praxis gelegentlich dadurch ein relativ hoher Wert erreicht, daß während der Tränkdauer infolge Sonneneinstrahlung eine erhebliche Verdunstung eintritt. Da aber sowohl Winnigs Berechnungen als auch unsere auf — zwar fundierten — Schätzungen beruhen, muß das Ergebnis weiterer Untersuchungen abgewartet werden, ehe eine definitive Stellungnahme möglich ist.

In Tab. 3 sind für Boucherie-Masten die errechneten und die nachgewiesenen Werte eingetragen. Eine Schwierigkeit besteht hier darin, daß stets ein Konzentrationsgefälle des Schutzsalzes vom Fuß bis zum Zopf des Mastes vorhanden ist, da die Tränkung als beendet angesehen wird, wenn am Zopf das Salz in einer Konzentration austritt, welche um 0,5 ‰ niedriger ist als die der Tränklösung. Wenn dieser Abfall wohl auch nicht linear erfolgt, so dürfte es doch keinen nennenswerten Fehler verursachen, wenn für die Berechnung der Aufnahme das arithmetische Mittel von der Einlauf- und der Auslaufkonzentration herangezogen wird. Betrachtet man zunächst wieder den Leitungsmast von 22 cm Ø, welcher mit einer 1‰igen UA-Salzlösung behandelt worden war, so ergibt sich, daß 1,6 kg Salz je m³ Mast analytisch nachgewiesen wurden. Das sind 77 ‰ von der theoretisch als höchst möglich angesehenen Menge von 2,1 kg. Es ist mehr als auffallend, daß diese Zahl genau übereinstimmt mit jenen 77 ‰, welche bei den Trogsaug-Masten (Tab. 2) hätten erwartet werden können, wenn in dem gesamten Splint nur der tatsächlich vorhandene Baumsaft durch Salzlösung verdrängt worden wäre. Wir sind uns darüber im klaren, daß diese völlige Übereinstimmung nur ein Zufall sein kann. Es ist aber ohne Zweifel ein ermutigender Zufall.

Betrachtet man auch hier wieder die 15-cm-Stangen und setzen wir, in Parallele zu den Trogsaug-Stangen, auch hier einen Gehalt an verdrängbarem „Baumsaft“ von etwa 85 ‰ des maximal Möglichen in Rechnung, so ergeben sich

Tabelle 3 (Boucherie-Verfahren)

Mast \varnothing (Mitte) cm:	22			15		
r_0 (Splintholz) g/cm ³	0,46		0,57		0,43	
Porenvolumen in %	61		55		63	
Splintanteil in % des Querschnittes	?		54		?	
Getränkte Zone in % des Querschnittes	47		54		65	
<i>Tränklösung:</i> Salzgehalt in %	1	2	2	1	1,5	2
Tränklösung, unter Berücksichtigung der Verdünnung im Stamm	$\frac{0,75}{(1+0,5)}$	$\frac{1,8}{(2+1,5)}$	1,8	$\frac{0,75}{(1+0,5)}$	$\frac{1,25}{(1,5+1)}$	$\frac{1,8}{(2+1,5)}$
<i>Salzaufnahme in kg:</i> Errechnetes Maximum						
kg je m ³ getränkte Zone	4,6	11,0	9,9	4,7	7,9	11,3
kg je m ³ Mast	2,1	5,2	5,4	3,1	5,1	7,4
Analyt. nachgewiesen						
kg je m ³ Tränkezone	3,5					
kg je m ³ Mast	1,6					
Salzgehalt in % des errechneten Höchstwertes:	77	77	77	85	85	85
Salzaufnahme je m ³ Mast zu erwarten:	—	4,0	4,1	2,6	4,3	6,3

folgende Aufnahmemengen. Bis 1954 hatte die Deutsche Bundespost die Verwendung einer 1 %igen UA-Salzlösung vorgeschrieben, bei deren Anwendung eine Salzaufnahme von etwa 4,3 kg je m³ Mast nach unseren Berechnungen zu erwarten ist. Neuerdings sind hier 2 % vorgeschrieben, so daß eine tatsächliche Aufnahme von etwa 6,3 kg erwartet werden kann. Boucherisiert man jedoch einen 22-cm-Mast mit einer 2 %igen Lösung, so ergibt sich nur eine Aufnahme von 4 kg je m³ Mast, obwohl in der getränkten Splintzone in beiden Fällen praktisch die gleiche Salzkonzentration vorhanden ist. Es ergibt sich, wie Tab. 3 zeigt, kaum ein Unterschied, wenn man mit den Holzkennzahlen der beim Trogsaug-Verfahren untersuchten Masten rechnet oder mit jenen des analysierten Boucherie-Mastes, welcher aus einem ganz anderen Wuchsgebiet stammt.

5. Folgerungen für die Praxis.

Wenn die Post bis vor kurzem eine Aufnahme von 4,5 kg UA-Salz je m³ Mast (bei 15 cm \varnothing) verlangte, so entsprach das gewissen praktischen Erfahrungen. Unsere Rechnungen haben nun gezeigt, daß bei Stangen von 15 cm \varnothing und Anwendung der bis vor kurzem vorgeschriebenen 1,5 %igen Lösung im Boucherie-Verfahren wohl nur mit einer Aufnahme von 4 kg gerechnet werden kann, im Trogsaug-Verfahren jedoch mit etwa 5 kg je m³ Mast. Bei Masten von

etwa 22 cm \varnothing dürften aber bei der gleichen Konzentration im Boucherie-Verfahren höchstens 3 kg und im Trogsaug-Verfahren höchstens 4 kg je m^3 Mast erreicht werden.

Die Frage, wieviel Schutzsalz in die Masten mindestens eingebracht werden muß, um einen genügend lange anhaltenden Schutz zu erreichen, läßt sich derzeit noch nicht zufriedenstellend beantworten. Es wurde jedoch beobachtet, daß offenbar nur ein verhältnismäßig geringer Anteil des Schutzmittels fest im Holz verankert ist. Bereits in den ersten Jahren wurde nämlich ein sehr erheblicher Verlust an Schutzmittel festgestellt. 4 m lange Restabschnitte von den oben näher beschriebenen Versuchsstämmen wurden vom Lagerplatz der Tränkanstalt auf ein Versuchsfeld gebracht und dort zwei Jahre lang, lose waagrecht gestapelt, im Freiland gelagert. Abschnitte der Masten Nr. 3, 4, 5, 6 und 16 wurden dann eingehender untersucht. Es ergab sich dabei, daß die mit der Zirkon-Alizarin-Reaktion gemessene Eindringtiefe des Salzes nach der Tränkung im Mittel 2,2 cm betrug, nach etwa 4 Monaten 3,0 und nach 2 Jahren 3,2 cm. Der Gehalt an Salz wurde am Ende der Lagerzeit von zwei Jahren wieder analytisch bestimmt. Er war in dieser Zeit — offenbar infolge Auswaschung durch Regen — auf die Hälfte gesunken und betrug nur noch 1,6 kg je m^3 Mast oder, nur auf die getränkte Zone bezogen, welche jetzt etwa 50 % des Querschnittes ausmachte, 3,2 kg.

Eine genügende Bewertung dieser Beobachtungen ist leider so lange nicht möglich, als wir nicht über zuverlässige Feststellungen über die Beziehungen zwischen Salzgehalt und Gebrauchsdauer sowie über Abbindung an der Holzfaser und Wanderung des Salzes in das Mastinnere verfügen. Daher kann vorläufig nur durch einen möglichst hohen Salzgehalt die Dauerhaftigkeit gesichert werden. Dies zu erreichen, ist jederzeit möglich, da nur der Tränklösung eine entsprechende Konzentration gegeben werden muß. Die Deutsche Bundespost hat bereits vor kurzem von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht und statt der bisherigen 1,5 %igen Tränklösung eine 2 %ige vorgeschrieben. Die Eindringtiefe der Tränkung dürfte beim Boucherie-Verfahren kaum erhöht werden können. Ob aber etwa beim Trogsaug-Verfahren allein durch Erhöhung der Lösungstemperatur und ähnliche betriebliche Verbesserungen bei den starken Masten wirklich eine Volltränkung des ganzen Splintes sich erreichen läßt, können erst weitere Untersuchungen klären. Die bisherigen Befunde lassen jedoch vermuten, daß bei starken Masten auch durch eine noch längere Tränkdauer die inneren Partien des Splintes kaum völlig erfaßt werden dürften.

Welche Rolle die Dauer der Lagerung vor der Imprägnierung spielt, konnte bei unseren Versuchen leider nicht geklärt werden, da die Zeit nach dem Einschlag der Versuchsstämme so kühl und regenreich war, daß trotz 4monatiger Lagerung keinerlei Veränderungen in den Stämmen eingetreten sind.

Die in Zukunft zu stellenden Anforderungen werden weitgehend davon abhängen müssen, ob man bei Erreichung einer Mindesteindringtiefe des Salzes von vielleicht 3 cm sich mit einer Aufnahme von z. B. 10 kg je m^3 getränkter Zone (Splint) begnügt und damit die Anforderungen an Aufnahme je m^3 Mast von der Stärke des Mastes abhängig macht oder ob man unter Umständen auf eine Mindestmenge je m^3 des gesamten Mastes Wert legt. Letzteres erscheint nur dann zweckmäßig, wenn eine Wanderung des Schutzmittels nach dem Inneren des Mastes zu auch über lange Zeit hinaus gesichert ist, was aber wieder einer

festen Verankerung des Schutzmittels im Holz widerspricht. Diese Fragen dürften aber nicht nur für die Beurteilung der nach Saftverdrängungsverfahren getränkten Masten wesentlich sein, sondern scheinen insbesondere auch bei der Kessel-druckimprägnierung und bei Diffusionsverfahren von Bedeutung.

Die Frage, ob man statt der Einbringung sehr hoher Salzmengen bei der Grundimprägnierung sich mit geringeren Mengen, dafür aber mit frühzeitigen Nachschutzmaßnahmen begnügen soll, dürfte weitgehend eine rein wirtschaftliche sein.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Es wird über den an 18 starken Masten durchgeführten quantitativen Nachweis von Menge und Verteilung des Schutzmittels berichtet, welches im Trogsaug-Verfahren eingebracht wurde.

2. Die untersuchten Masten hatten einen Splintanteil von 54 % des Querschnittes. Es konnten aber nur 37 % der Querschnittsfläche als getränkt nachgewiesen werden, das sind 69 % des vorhandenen Splintes.

3. Schwächere Masten (15 cm Ø) haben einen höheren Anteil an Splint, der wahrscheinlich ganz vom Schutzmittel erfaßt wird.

4. Es wurde das Porenvolumen des Holzes ermittelt und die theoretisch mögliche maximale Aufnahme an Tränklösung errechnet.

5. Bei den nach dem Trogsaug-Verfahren getränkten Masten entsprach der gefundene Salzgehalt 80 bis 90 % des in der getränkten Zone theoretisch möglichen Maximalwertes.

6. Auch für Boucherie-Masten wurden die maximal möglichen Salzaufnahmen ermittelt. Sie liegen wesentlich niedriger, als bisher angenommen wurde.

7. Bei gleichem Verfahren und gleicher Tränklösung ist die je m³ Mast erzielte Salzaufnahme bei schwächeren Masten wesentlich höher als bei stärkeren (Unterschied im Splintanteil).

8. Die bisherigen Berechnungen und Anforderungen der Praxis bedürfen einer Revision, doch fehlen noch weitere Untersuchungen über Salzgehalt und Dauerhaftigkeit sowie über Auslaugung des Schutzmittels am Standort des Mastes.

7. Literatur

1. Bub-Bodmar, F., und Tilger, B., Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Berlin 1922.
2. Gewecke, H., Aufnahme an Tränklösung und Sicherheitsgrad der Tränkung beim Saftverdrängungsverfahren mit neuzeitlichen Salzgemischen. Holz als Roh- u. Werkst. 3. 1940, 321–325.
3. Herbold, F., Die Imprägnierung der Fichte nach dem Trogsaug-Verfahren. Diss. Forstl. Fakult. Hann. Münden 1954.
4. Nowak, A., Die Imprägnierung von Fichtenmasten durch ein neues Saftverdrängungsverfahren. Österr. Forst-, Holzwirtschaft. 6. 1951, 42–43.
5. Schuch, K., Zur Methodik der Fluorbestimmung in der Holzschutzforschung. Holzforsch. 7. 1953, 18–25.

6. Trendelenburg, R., u. Mayer-Wegelin, H., Das Holz als Rohstoff. 2. Aufl., München 1955.
7. Winnig, K., Der Schutz von Holzmasten bei der Deutschen Reichspost. Holz als Roh- u. Werkst. 2. 1939, 272-278.
8. Zycha, H., Salzgehalt geschützter Leitungsmasten. Holzschutztagung der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung, Berlin 1954.

Zur Frage der Holzimprägnierung mit Kupfersulfat

(Mit 3 Abb. u. 8 Tab.)

Von

H. Z y c h a und W. H ä r t e l

Institut für forstliche Mykologie und Holzschutz Hann. Münden

1. Einführung
2. Wirksamkeit des Kupfersulfats gegen holzerstörende Pilze
 - a) Fungizider Wert des Kupfersulfats in Malzagar
 - b) Fungizider Wert des Kupfersulfats in Holz
3. Die Fixierungen des Kupfersulfats im Holz
 - a) Versuchsmethode
 - b) Auswahl des Holzes
 - c) Imprägnierung durch Saftverdrängung
 - d) Imprägnierung im Vakuum
4. Quantitative Kupferbestimmung
5. Diskussion der Versuchsergebnisse
6. Zusammenfassung
7. Literatur

1. Einführung

Weit über hundert Jahre ist es bereits her, daß man lernte, Holz durch Behandlung mit Kupfersulfat vor Fäulnis zu bewahren. Seitdem B o u c h e r i e ein einfaches Verfahren (französ. Patent von 1841) angegeben hatte, um frische Hölzer im Durchfluß („Saftverdrängung“) zu imprägnieren, wurde viele Jahrzehnte hindurch Kupfersulfat in großer Menge vor allem zum Schutze von Leitungsmasten verwendet. Allein die Deutsche Reichspost hatte in der Zeit von 1860 bis 1910 über 5½ Millionen Telegraphenstangen in eigenen Anlagen auf diese Weise behandelt. Im Jahre 1903 waren 90 % der in den Leitungen der Deutschen Reichspost stehenden Masten durch Kupfersulfat geschützt. Es zeigte sich aber, daß von diesen Stangen nur ein Teil die erwartete Lebensdauer aufwies, während andere vorzeitig Fäulniserscheinungen zeigten, so daß die Reichspost das Verfahren im Jahre 1910 wieder aufgab. Es fällt jedoch auf, daß man selbst heute noch Leitungsmasten findet, die in den Jahren um 1870 eingestellt, also rund 80 Jahre alt geworden sind und die den an sie gestellten Anforderungen heute noch genügen (S c h u c h , 1954). Nach einer Mitteilung von H e g n e r (1954) ergab eine von der Deutschen Bundespost durchgeführte statistische Erhebung eine mittlere Lebensdauer von 43 Jahren, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß seit 1910 mit Kupfersulfat imprägnierte Masten nicht mehr eingestellt wurden. W i n n i g (1934) ermittelte bei seinen Untersuchun-

gen, denen 14 Einstellungsjahre zugrunde lagen (1886–1900), ein Durchschnittsalter von nur 16,8 Jahren, doch stellte er fest, daß 1910 etwa 3,3 Millionen und 1932 noch etwa 1,7 Millionen Kupfersulfatstangen in den Linien der Reichspost standen. An anderer Stelle (Winnig, 1939) fand der gleiche Autor für die zwischen 1900 und 1910 gesetzten Kupfersulfat-imprägnierten Stangen eine mittlere Lebensdauer von 25 Jahren, während Stettler (1929) mit den Statistiken für alle Schweizer Kantone eine solche von 20 Jahren ermittelte. Gewecke (1940) kommt bei seinen Berechnungen sogar auf etwa 40 Jahre. Nach Rabanus (1940) beträgt die mittlere Lebensdauer mit Kupfersulfat boucherisierter Masten in Frankreich 14 Jahre, an manchen Stellen 40 Jahre und in besonders ungünstigen Fällen nur 1 Jahr. In diesem Zusammenhang interessiert auch eine Mitteilung von Valasek (1903), der über Beobachtungen an 3228 in gleicher Weise, in der gleichen Anlage und im gleichen Jahr boucherisierten Masten berichtet, die in 3 verschiedene Leitungen eingebaut wurden. Nach 4 Jahren waren in der 1. Leitung 45,8 %, in der 2. Leitung 2,34 % und in der 3. Leitung 0,5 % durch Fäulnis abgängig. Bei dem besonders schlechten Ergebnis weist er darauf hin, daß es sich hier vornehmlich um solche Masten handelte, die in alte Mastlöcher eingesetzt worden waren.

Alle Beobachtungen zeigten immer wieder, daß die Gebrauchsdauer gerade bei den mit Kupfersulfat getränkten Stangen in unberechenbarem Maße schwankt. Es liegt nahe, hierfür den Standort verantwortlich zu machen, und eine Reihe von Forschern hat sich um eine Aufklärung dieser Frage bemüht (Gäumann, 1935; Rabanus, 1940; Kind, 1944), ohne jedoch eine endgültige Klärung bringen zu können. Da doch eine nicht unerhebliche Zahl von kupferimprägnierten Stangen eine sehr lange Gebrauchsdauer aufweist und in einigen Ländern das Kupfersulfat doch noch nicht ganz verdrängt ist, schien es lohnend, sich nochmals mit der Kupfersulfat-Imprägnierung zu befassen. Insbesondere soll hier der noch nicht genügend untersuchten Frage der Verankerung des Salzes im Holz bzw. der Auswaschbarkeit nachgegangen werden.

Die Grundlagen dieser Arbeit wurden in einer Dissertation (Härtel, 1954) ausführlich mitgeteilt. Da diese Arbeit jedoch nur in wenigen Stücken vervielfältigt ist, scheint es nützlich, auch eine Reihe von Einzelheiten nochmals zu bringen, wenn auch zur eingehenden Orientierung auf die genannte Arbeit verwiesen werden muß.

2. Wirksamkeit des Kupfersulfats gegen holzzerstörende Pilze

Da bisher nur wenige und widerspruchsvolle Angaben über die Giftwirkung des Kupfersulfats gegenüber holzzerstörenden Pilzen vorliegen und diese auch nur teilweise vergleichbar sind, wurden zunächst die „mykoziden Grenzwerte“ für die zu den weiteren Versuchen herangezogenen Pilze ermittelt. Folgende Arten, im Institut seit längerem als Reinkulturen auf Malzagar gehalten, wurden verwendet:

<i>Poria vaporaria</i>	(P 201, Stamm BAM, Berlin-Dahlem)
<i>Merulius lacrymans</i>	(M 36, Stamm Uerdingen)
<i>Coniophora cerebella</i>	(C 57, Stamm Eberswalde)
<i>Lentinus squamosus</i>	(L 15, Stamm Eberswalde)
<i>Lenzites abietina</i>	(P 2, Stamm Hann. Münden).

Die vier erstgenannten sind sog. Normstämme, wie sie für die Prüfung von Holzschutzmitteln gemäß DIN 52 176 vorgeschrieben sind. Der letzte ist ein bei uns lange bewährter und sehr wuchskräftiger Stamm.

a) Fungizider Wert des Kupfersulfats in Malzagar

Die Agar-Methode, welche darin besteht, daß das zu prüfende Salz einem Nährboden zugesetzt und dann die wachstumshemmende Wirkung beobachtet wird, gibt nur Vergleichswerte für die Giftigkeit, aber wegen des „unnatürlichen“ Substrates keine Anhaltspunkte für die Praxis des Holzschutzes. Um jedoch Vergleiche mit anderen Autoren anstellen zu können, wurden die Giftwerte auch nach dieser Methode ermittelt.

Zu den Versuchen wurde Malzagar (1,8 % Agar, 3 % Malzextrakt) in Reagenzgläsern verwendet. Von dem üblichen Verfahren wurde insofern abgewichen, als das Salz und der Nährboden getrennt sterilisiert wurden, um eine etwaige Hydrolyse des Agars zu vermeiden. Es wurde dabei so vorgegangen, daß dem Agar jeweils nur die halbe Wassermenge zugesetzt und das Kupfersulfat in doppelter Menge in dem restlichen Wasser gelöst wurde. Sodann wurden beide Röhrchen bei 1 atü 20 Min. lang sterilisiert und schließlich steril bei geringerer Wärme zusammengegossen. Es wurden von jeder Konzentration mit jedem Pilz 5 Parallelen beimpft. Da in einzelnen Fällen nach 5 Wochen noch ein Wachstum festgestellt werden konnte, das nach 3 Wochen noch nicht zu erkennen war, wurde die zweite Bewertung nach 5 Wochen als ausschlaggebend betrachtet. Gibt man als Grenzwerte diejenigen Konzentrationen an, bei denen eben noch bzw. eben nicht mehr ein Wachstum festgestellt wird, so finden wir folgende Reihe:

Tabelle 1

	Vergleichswerte nach Rabanus (1940)	
<i>Poria</i>	1,0 — 1,5	0,5 — 0,75
<i>Merulius</i>	0,3 — 0,4	(?) — 1,0
<i>Coniophora</i>	0,2 — 0,3	0,6 — 0,7
<i>Lentinus</i>	0,05 — 0,06	— —
<i>Lenzites</i>	0,03 — 0,04	0,05 — 0,075

Grenzwerte für das Pilzwachstum nach der Agar-Methode
Kupfersulfat (krist.) -Prozente im Nährboden

Die Versuche bestätigten die Erfahrung, daß gerade in bezug auf das Kupfer die Empfindlichkeit der Holzerstörer gänzlich verschieden ist. Größenordnungsmäßig stimmen unsere Ergebnisse mit den Befunden von Rabanus (1940) überein. Im einzelnen fällt aber auf, daß bei unseren Versuchen *Poria* eine höhere Konzentration vertrug, während für die anderen Pilze dies umgekehrt war. Ob dieser Unterschied auf eine Verschiedenheit der verwendeten Pilzstämme zurückzuführen ist oder auf Unterschiede im Nährboden, ließ sich nicht feststellen, da es nicht zweckmäßig erschien, noch weitere Untersuchungen nach dieser Methode durchzuführen.

b) Fungizider Wert des Kupfersulfats in Holz

Um die Wirkung des Kupfersulfats in Holz auf die Pilze zu ermitteln, wurde das Klötzchenverfahren gemäß DIN 52 176 herangezogen. Nach dieser Methode werden Klötzchen aus Kiefernspiltholz (1,5 × 2,5 × 5 cm) gedarrt gewesen

und anschließend im Vakuum mit der zu prüfenden Salzlösung getränkt. Wenn auch nachgewiesen ist (B a v e n d a m m , 1943), daß das Darren der Proben vor dem Versuch ohne Einfluß auf den Pilzangriff ist, so wurde doch hier und bei den noch später zu besprechenden Versuchen das Darren vermieden. Es schien dies im Hinblick auf die Harz-Kupfer-Beziehung empfehlenswert, bei den später zu besprechenden Versuchen aber insbesondere auch im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit den Verhältnissen in der Praxis unbedingt erforderlich. Es wurde daher stets an einem Teil der konditionierten Klötzchen der Wassergehalt ermittelt und dann für die Versuchsklötzchen das Darrgewicht durch Abzug des errechneten Wassergehaltes vom lufttrockenen Gewicht errechnet. Die Versuchsklötzchen wurden gemäß der Vorschrift mit Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration getränkt und nach Abtrocknung mit je einem unbehandelten Klötzchen in Kolleschalen eingebaut. Nach 3 Monaten wurden die Klötzchen wieder abgebaut und der Darrgewichtsverlust ermittelt.

Tabelle 2
Mykozide Grenzwerte des Kupfersulfats nach DIN 52 176

Pilz	% der Tränklösung	kg Salz je m ³ Holz
<i>Poria</i>	1 — 1,5	7 — 10,5
<i>Coniophora</i>	0,75 — 1	5 — 7,5
<i>Merulius</i>	0,5 — 1	4 — 7,5
<i>Lentinus</i>	0,075 — 0,125	0,5 — 1
<i>Lenzites</i>	0,075 — 0,125	0,5 — 1

Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Darrgewichtsverluste der unbehandelten Klötzchen betragen im Mittel bei *Poria* 31 %, bei *Coniophora* 27 %, bei *Merulius* 19 %, bei *Lentinus* 14 % und bei *Lenzites* 12 %. Vergleicht man die hier ermittelten Grenzwerte mit den Angaben anderer Forscher, so zeigen sich erhebliche Differenzen (Tab. 3). Während für *Poria* von den Rütgerswerken 17–20 kg/m³, von Dahlem 20–28 kg/m³, von B a v e n d a m m 25–50 kg/m³ und von R a b a n u s sogar 40 und 55 kg/m³ als Grenzwerte genannt werden, fanden wir nur 7 und 10,5 kg/m³. Der Ursache für diese starke

Tabelle 3
Vergleich der in der Literatur angegebenen Grenzwerte für Kupfersulfat mit den hier gefundenen Werten

Pilz	Grenzwerte für Kupfersulfat in kg/m ³ nach:							
	Bavendamm (1949)	Rabanus (1940)	Rabanus (1931)	Rütgers	B. A. M. Dahlem (1950)	Falck	Dehra Dun (1933)	Münden (1954)
<i>Poria</i>	25—50	40	55	17—20	20—28			7—10,5
<i>Coniophora</i>	3,2—4,1	10,5	5	8,5—10,5		16,4	10,0	5—7,5
<i>Merulius</i>	1,7—3,1	21	7,5					4—7,5
<i>Lentinus</i>	0,4—0,8	2—3	3—5					0,5—1,0
<i>Lenzites</i>	0,4—0,8				2—3			0,5—1,0

Diskrepanz der Ergebnisse konnte hier nicht nachgegangen werden. Sie ist vielleicht in einer Verschiedenheit der Versuchsdurchführung (Einfluß des Darrens?) zu suchen, zeigt aber bereits die Schwierigkeiten, welchen man beim Kupfersulfat in besonderem Maße begegnet. Die Werte für die anderen Pilze wiesen keine derartig großen Unterschiede auf.

Wichtig, aber noch ungeklärt ist die Auslaugbarkeit des Kupfersulfats. Um diese zu prüfen, wurden getränkte Klötzchen nach DIN 52 176 Bl. 2 4 Wochen lang in destilliertem Wasser bei täglichem Wechsel ausgelaugt.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, genügen selbst Tränkkonzentrationen von 15 ‰ — was einer Schutzmittelaufnahme von rund 100 kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ je m^3 Holz entspricht — nicht, um das Holz nach Auswaschung noch gegen *Poria* oder *Coniophora* zu schützen. *Merulius* dagegen wurde bereits bei 7 kg erheblich gehemmt und konnte nur verhältnismäßig geringe Zerstörungen an den Klötzchen verursachen. Für *Lentinus* und *Lenzites* reichte die im Holz verbliebene Schutzstoffmenge bereits bei einer Imprägnierung mit einer 0,5 ‰igen Lösung aus, um eine Holzerstörung zu vermeiden.

Tabelle 4

Tränklösung ‰ CuSO_4	kg CuSO_4 je m^3 Holz	<i>Poria</i>	<i>Coniophora</i>	<i>Merulius</i>	<i>Lenzites</i>	<i>Lentinus</i>
0,5	3,5				0 (16) 0 (12)	0 (23) 0 (26)
1	7		16 (44) 15 (43)	6 (30) 7 (30)	0 (22) 0 (10)	0 (24) 0 (23)
1,5	10,5	28 (27) 27 (32)	15 (43) 16 (40)	8 (32) 5 (32)	0 (12) 0 (9)	0 (24) 0 (22)
2	14	26 (36) 27 (34)	10 (46) 17 (41)	5 (30) 6 (30)	0 (14) 0 (13)	0 (21) 0 (22)
3	21	22 (32) 28 (35)	13 (45) 16 (42)	5 (31) 3 (41)	0 (12) 0 (13)	0 (23) 0 (22)
4	28	24 (32) 24 (32)	15 (43) 13 (43)	3 (35) 5 (34)	0 (12) 0 (13)	0 (14) 0 (21)
5	35	24 (38) 23 (30)	13 (37) 13 (43)	3 (38) 4 (25)	0 (13) 0 (12)	0 (17) 0 (23)
7,5	52	23 (29) 30 (38)	11 (41) 11 (41)	3 (25) 13 (30)	0 (16) 0 (18)	0 (18) 0 (25)
10	70	26 (41) 29 (26)	10 (43) 16 (48)	4 (35) 3 (35)		
11,5	81	19 (28) 22 (34)				
13	91	23 (34) 25 (29)				
15	105	24 (36) 26 (33)				

Gewichtsverluste der getränkten und nach DIN 52 176 Bl. 2 gelaugten Klötzchen (2 Parallelen); () = unbehandelt.

Da somit einerseits *Merulius* das getränkte Holz nur geringfügig angriff und andererseits *Lentinus* und *Lenzites* kein einziges Klötzchen angegriffen haben, ist zu vermuten, daß die Höhe der im Holz nach der Laugung noch verbliebenen Schutzstoffmenge zwischen den Grenzwerten dieser Pilze, nämlich zwischen 4 und 1 kg je m³ Holz, liegt. Erstaunlich ist dabei die Tatsache, daß die Höhe der ursprünglich eingebrachten Salzmenge keine Rolle zu spielen scheint. Der Zerstörungsgrad ist in allen Fällen gleich, ohne Rücksicht auf die eingebrachte Salzmenge.

Eine Prüfung der Auslaugbarkeit von Kupfersulfat wurde auch von R a b a n u s (1940) und von B a v e n d a m m (1949) vorgenommen. Ersterer fand, daß Mengen von über 50 kg je m³ Holz nicht genügen, um *Poria* am Wachsen zu verhindern, während B a v e n d a m m meint, daß selbst 77 kg je m³ für diesen Pilz noch zu wenig seien.

3. Die Fixierungen des Kupfersulfats im Holz

Wie vielfach angenommen wurde und wird, soll die Verankerung des Kupfers im Holz in hohem Maße von der Saftfrische des Holzes zur Zeit der Imprägnierung abhängen sowie auch davon, ob das Holz nach der Imprägnierung mehr oder weniger schnell abtrocknet (B a v e n d a m m, 1949). Nur bei einer ganz bestimmten Art der Trocknung soll das Holz imstande sein, die zu seinem Schutz notwendige Menge von Kupfersulfat so festzuhalten, daß sie der Auslaugung widersteht.

Die Frage, ob und wie weit die Trocknung des Holzes tatsächlich einen Einfluß auf die im Holz festzuhaltende Schutzstoffmenge ausübt, ist für die Praxis von größter Bedeutung und soll daher im folgenden näher untersucht werden.

Hierbei wird von dem Gedanken ausgegangen, daß sich bei Holz gleicher Beschaffenheit, welches unter gleichen Bedingungen einer Kupfersulfatimprägnierung unterworfen wird, bei verschiedenartiger Behandlung vor und nach der Imprägnierung herausstellen muß, wann die das Kupfersulfat bindenden Kräfte am wirksamsten sind. Dabei soll sich dann zeigen, ob diese nur bei saftfrischem Holz und langsamer Trocknung nach der Imprägnierung vorhanden sind bzw. bei einer schnellen Trocknung bei hoher Temperatur unwirksam werden oder ob etwa die Dauer der Trocknung und die Temperatur, bei der sie durchgeführt wird, keine Rolle spielen.

a) Versuchsmethode

Es wurden kern- und astfreie Abschnitte aus saftfrischem Kiefern- und Fichtenholz mit 6 verschiedenen Konzentrationen Kupfersulfatlösungen nach dem Prinzip der Saftverdrängung imprägniert und jeder Abschnitt in drei gleiche Teile zerlegt. Der erste Teilabschnitt wurde unmittelbar darauf ohne Trocknung in Probekörper zerschnitten, die nach einer sofortigen Laugung anschließend dem Angriff der Pilze ausgesetzt wurden. Der zweite Teilabschnitt wurde jeweils im Anschluß an die Tränkung in einer Trockenkammer bei hoher Temperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit schnell getrocknet und erst dann in Probekörper zerteilt, die gelaugt und dem Pilzangriff ausgesetzt wurden. Der dritte Teilabschnitt wurde im Verlauf dreier Monate langsam getrocknet. Nach der Trocknung wurden auch aus ihm Probekörper gefertigt, die dann ebenfalls gelaugt und mykologisch geprüft wurden.

In einem weiteren Versuch wurden Kiefernabschnitte gleicher Beschaffenheit wie die vorhergehenden sofort nach der Fällung des Baumes entrindet, worauf die halbe Zahl in der Trockenkammer schnell, der Rest unter normalen Bedingungen langsam getrocknet und nach Konditionierung im Vakuum imprägniert wurde. Die dabei verwendeten Lösungskonzentrationen entsprachen den oben erwähnten. Nach der Tränkung wurde wiederum eine Hälfte in der Trockenkammer schnell und die andere auf einem Hausboden langsam getrocknet. Hierauf wurden alle Abschnitte in Probekörper zerschnitten und diese nach Laugung dem Pilzangriff ausgesetzt.

b) Auswahl des Holzes

Während für den ersten Teil der Untersuchungen gleichaltes, kern- und astfreies Kiefern- und Fichtenholz verwendet wurde, gelangte für den zweiten Teil (Vakuum-Tränkung) nur kern- und astfreies Kiefernholz zur Verwendung. Alle für die Versuche ausgewählten Stämme waren auf dem gleichen Standort erwachsen und hatten annähernd den gleichen Brusthöhendurchmesser (Kiefer 8–10 cm, Fichte 6–8 cm). Von diesen Stämmen wurden nur die mittleren Abschnitte verwendet; die Stammenden in einer Länge von 1,2–1,6 m und die verlängerten Zöpfe wurden abgetrennt. Die mittleren Teile wurden durch Herausschneiden der Astquirle weiter in Abschnitte zerlegt, deren Länge bei den Kiefern 34 cm und bei den Fichten 29 cm betrug. Insgesamt wurden 54 Kiefern und 18 Fichtenabschnitte hergestellt und in 4 Gruppen zu je 18 Stück zusammengefaßt. Die erste Kieferngruppe und die Fichten wurden nach dem Saftverdrängungs-Verfahren imprägniert, wobei immer drei Abschnitte mit einer Lösung gleicher Konzentration behandelt wurden. Die Abschnitte der 2. und 3. Kieferngruppe wurden vor der Imprägnierung im Vakuum weiß geschält und getrocknet.

c) Imprägnierung durch Saftverdrängung

Da sich bei dem Versuch, die Tränklösung unter Druck durch den Stamm hindurchzupressen, große technische Schwierigkeiten ergaben, wurde der umgekehrte Weg beschritten und die Lösung durch den Abschnitt hindurchgesaugt. Es wurde hierbei in Anlehnung an Gewecke (1940) verfahren (Abb. 1 u. 2). Die zur Tränkung vorgesehenen waldfrischen Holzabschnitte (1) werden mit der morphologischen Oberseite nach unten in ein Stativ eingespannt und am Ende etwa 1 cm weit von Rinde und Bast befreit (2). Auf diese Streifen wird eine Vaselineschicht aufgetragen, welcher der untere Rand einer 12–15 cm breiten, mehrfach gewickelten Manschette aus Ölpapier (3) durch Umwickeln mit einer Schnur (4) fest aufgepreßt wird. Die seitlichen Ränder des Ölpapiers werden ebenfalls durch eine Vaselineschicht wasserdicht abgeschlossen. In den so entstandenen Behälter wurde die Tränklösung, die aus krist. Kupfersulfat (rein, Merck) und dest. Wasser in den Konzentrationen 1,5, 3, 5, 7,5, 10 und 15 % hergestellt wurde, eingefüllt. Mit Hilfe einer Vakuum-Pumpe (5) und einer mit Schwammgummi abgedichteten Saugkappe (6) wird die Flüssigkeit durch das Holz gesaugt und in einer im Ausgleichsgefäß (7) stehenden Flasche (8) aufgefangen und gemessen. Ein eingebauter Verteiler gestattet den gleichzeitigen Betrieb einer zweiten Anlage. Das Vakuum wird an einem Manometer (11) kontrolliert.

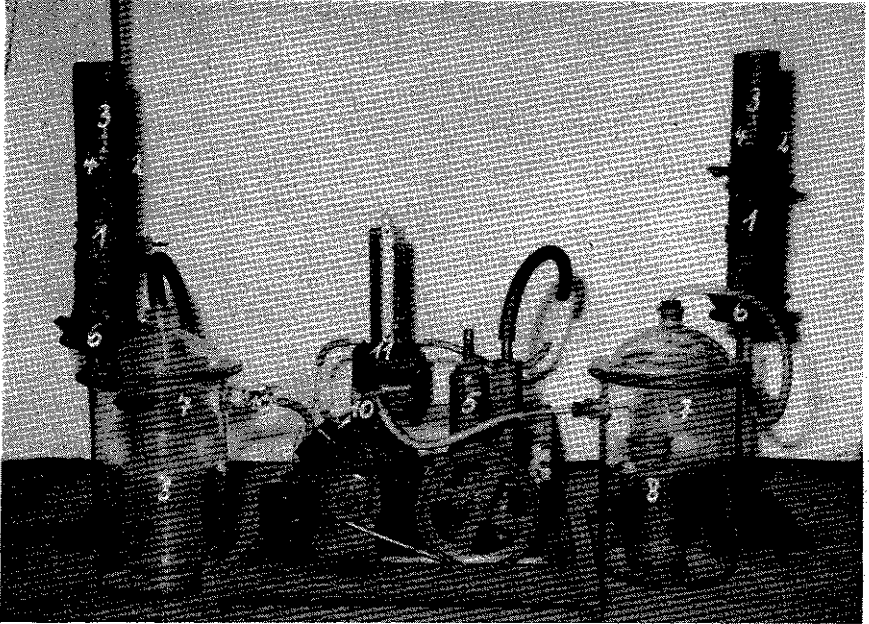


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Tränkung durch Saftverdrängung.

Als Grundlage für die zu verwendende Lösungsmenge diene für jeden Abschnitt der ermittelte Rauminhalt des Holzes. Nach Gewecke (1940) soll zur absoluten Durchtränkung nach dem Saftverdrängungs-Verfahren sowohl für Fichte als auch für Kiefer eine Flüssigkeitsmenge ausreichen, die dem Inhalt des zu imprägnierenden Stückes entspricht. Wenn dies in einem Vorversuch auch bestätigt werden konnte, so wurde doch zur Sicherheit stets die anderthalbfache Menge durch jeden Abschnitt hindurchgesaugt.

Unmittelbar nach der Imprägnierung wurden die Abschnitte sorgfältig von Rinde und Bast befreit (von den Hirnenden wurde je eine dünne Scheibe abgeschnitten), worauf sie in drei gleichlange Teilabschnitte (Kiefer 10 cm, Fichte 9 cm) zerlegt wurden.

Aus dem ersten, der Lage im Stamm nach unteren Teilabschnitt wurden sofort gemäß Abb. 3 acht für die mykologische Prüfung geeignete Probekörper von der Größe $1,5 \times 2,5 \times 5$ cm ausgeformt. Bei den nur 9 cm langen Fichten-Teilabschnitten betrug die Länge der Vergleichsklötchen nur 4 cm. Vier dieser Probekörper wurden ohne vorherige Trocknung sofort nach DIN 52 176 Bl. 2 gelaugt und nach einer 3wöchigen Trocknung bei Zimmertemperatur in Kolle-schalen eingebaut und einem 3monatigen Pilzangriff ausgesetzt. Als Versuchspilze wurden der gegen Kupfersulfat resistensteste Holzzerstörer, *Poria vaporaria*, und der empfindlichste, *Lenzites abietina*, ausgewählt. Die restlichen Klötchen dienten zur Ermittlung des Wassergehaltes, um das Ausgangsdarrgewicht der nicht getrockneten Versuchsklötchen aus dem Frischgewicht errechnen zu können.

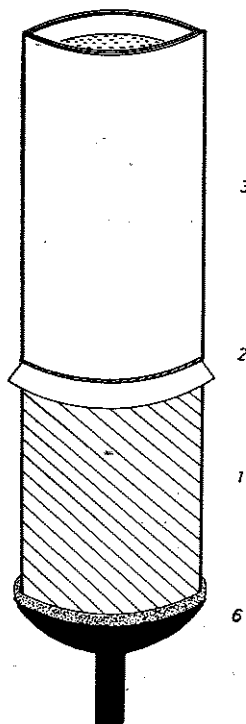


Abb. 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Tränkung durch Saftverdrängung.

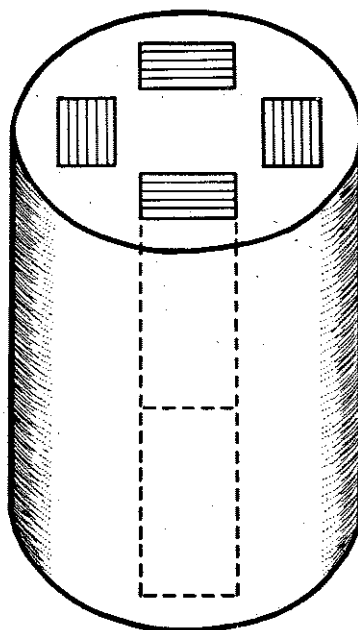


Abb. 3. Ausformung der Probehölzer für die mykologische Prüfung.

Der mittlere Teilabschnitt wurde unmittelbar im Anschluß an die Tränkung in eine Trockenkammer eingelagert und im Verlauf von 3 Tagen unter folgenden Bedingungen getrocknet:

	Temperatur	Relative Luftfeuchtigkeit
1. Tag:	45–50° C	70 %
2. Tag:	75–80° C	25–27 %
3. Tag:	75–80° C	18–20 %

Auf diese Weise trocknete das Holz auf 6–8 % Wassergehalt, bezogen auf das Darrgewicht, ab. Nachdem die Teilabschnitte zwecks Konditionierung 14 Tage lang im Labor gelagert hatten, wurden auch sie gemäß Abb. 3 in Probekörper zerlegt. Beim Zerschneiden wurde die Beobachtung gemacht, daß die durch das Kupfersulfat hervorgerufene Blaufärbung des Holzes von der Mantelzone bis zur Mitte hin stark abnahm.

Die letzten der drei Teilabschnitte wurden nach der Tränkung auf einem Hausboden bei einer Temperatur von 7–16° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55–75 % 3 Monate lang gelagert. Nach dieser Zeit betrug ihr Wassergehalt (bez. auf Darrgewicht) noch 13–15 %. Beim Zersägen dieser Abschnitte war festzustellen, daß die bläuliche Verfärbung im Holz wesentlich intensiver

und der Farbunterschied zwischen der Randzone und dem Holzinneren viel schwächer waren als bei den schnell getrockneten.

Alle ausgeformten Probekörper wurden, wie oben beschrieben, gelaugt und mykologisch geprüft. Die Ergebnisse sind Tab. 5 zu entnehmen.

Tabelle 5
Saffrisch imprägniertes und gelaugtes Holz, geprüft mit *Poria*

Tränkkonzentration in % CuSO ₄	Kiefer						Fichte					
	1,5	3	5	7,5	10	15	1,5	3	5	7,5	10	15
	Gewichtsverluste der Probekörper in %											
Nicht getrocknet	Durchweg stark angegriffen ¹⁾						26	27	29	29	30	33
Schnell getrocknet	23	20	22	24	20	24	23	22	25	24	25	28
Langsam getrocknet	23	26	24	26	24	26	25	26	27	26	26	26

Die angegebenen Werte stellen jeweils den Mittelwert aus 6 Parallelen dar und besagen, daß der Pilz die Hölzer ohne Rücksicht auf die Holzart, Trocknungsart und Höhe der Tränkkonzentration in allen Fällen stark zerstört hat. Die Gewichtsverluste betragen stets über 20 % des Darrgewichtes.

Im Gegensatz hierzu hat die gleiche Prüfung mit *Lenzites* an keinem der Klötzchen eine Zerstörung verursacht. Gegen diesen Pilz war daher die im Holz verbliebene Schutzstoffmenge in jedem Fall noch ausreichend.

d) Imprägnierung im Vakuum

Während die erste Gruppe der Kiefernabschnitte durch Saftverdrängung getränkt wurde, wurden die 2. und 3. Gruppe von je 18 Abschnitten im Vakuum getränkt, was in großen Witt'schen Töpfen durchgeführt wurde. Die 18 Abschnitte der 2. Gruppe wurden vor der Tränkung durch einen Querschnitt in zwei Hälften zerteilt, die beide unmittelbar darauf in einer Trockenkammer unter den obengenannten Bedingungen schnell getrocknet wurden. Nach der Tränkung im Vakuum wurde die eine Hälfte wiederum in der Trockenkammer schnell und die andere auf dem Hausboden im Verlauf von 3 Monaten langsam getrocknet.

Die in der 3. Gruppe zusammengefaßten 18 Abschnitte wurden, nachdem auch sie in zwei Hälften zerschnitten worden waren, vor der Imprägnierung langsam getrocknet. Im Anschluß an die Tränkung wurden — genau wie bei der vorhergehenden 2. Gruppe — die eine Hälfte in der Trockenkammer schnell und die andere auf dem Hausboden langsam getrocknet.

Von den in zwei Hälften zerteilten Abschnitten wurden jeweils 3 (= 6 Teilabschnitte) jeder Gruppe mit einer wie im Kapitel 3 c hergestellten Lösung imprägniert. Die dann auf verschiedene Weise getrockneten Teilabschnitte wurden ebenfalls in Probekörper zerlegt, anschließend gelaugt und mykologisch geprüft. Das Ergebnis dieses Versuchs enthält Tab. 6.

¹⁾ Nur manuell geprüft.

Tabelle 6

Durch *Poria* verursachte Gewichtsverluste der im Vakuum imprägnierten Kiefernproben in % des Darrgewichtes

Trocknung vor der Tränkung	des Holzes nach der Tränkung	Tränkkonzentration in % CuSO ₄					
		1,5	3	5	7,5	10	15
Gewichtsverluste in %							
schnell	schnell	23	23	23	21	24	25
schnell	langsam	20	20	19	20	21	21
langsam	schnell	23	21	22	24	29	28
langsam	langsam	26	21	18	26	28	23

Die in Tab. 6 zusammengefaßten Mittelwerte aus 6 Parallelen zeigen, daß *Poria vaporaria*, genau wie bei den vorhergehenden Gruppen, wiederum alle Probekörper stark zerstörte. Weder bilden die vor der Tränkung langsam oder schnell getrockneten Probekörper im Hinblick auf die im Holz festgehaltene Kupfersulfatmenge eine Ausnahme, noch läßt sich durch eine schnelle oder langsame Trocknung nach der Tränkung die festgelegte Kupfersulfatmenge so weit erhöhen, daß ein Wachstum dieses Pilzes verhindert wurde.

Die Menge an festgehaltenem Kupfersulfat muß daher etwa derjenigen entsprechen, die auch bei den saftfrisch imprägnierten Probekörpern im Holz verblieb; denn einerseits sind die von *Poria* verursachten Zerstörungen fast gleich groß, und andererseits hat *Lenzites* wiederum keines der ihm ausgesetzten Klötzchen angegriffen.

4. Quantitative Kupferbestimmung

Aus den bisherigen Versuchen scheint hervorzugehen, daß ohne Rücksicht auf die Behandlung des Holzes und ebenso ohne Rücksicht auf die Höhe der Konzentration der Tränklösung eine bestimmte Menge Kupfersulfat im Holz festgehalten wird, was auch schon R a b a n u s vermutete. Ein quantitativer chemischer Nachweis der Kupfermenge, welche nach Tränkung und Auslaugung im Holz verblieben ist, versprach daher weitere Aufschlüsse.

Für die Analysen wurden Probekörper ausgewählt, die während der mykologischen Prüfung dem *Lenzites* ausgesetzt und unbeschädigt geblieben waren. Um eine größtmögliche Übereinstimmung des Ausgangsmaterials zu gewährleisten, wurde ihre Auswahl so getroffen, daß die aus den einzelnen Gruppen zu untersuchenden Probekörper den gleichen Abschnitten entstammten. Um die gefundene Kupfermenge auch hier in kg je m³ Holz angeben zu können, wurde von jeder Analysenprobe zuvor das Volumen bestimmt. Dazu wurden die Probekörper zunächst mit Paraffinum liquidum getränkt und dann mittels einer dünnen Nadel in einen 200 cm³ fassenden Meßzylinder im Wasser untergetaucht. Das Mittel aus 3 Messungen wurde den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Die ausgewählten Probekörper wurden bei 800° C im Muffelofen verascht, mit 25 cm³ Wasser und 10 cm³ konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und auf 100 cm³ quantitativ ausgewaschen. Aus dieser Lösung wurde unter Zusatz

Tabelle 7

Ergebnis der quantitativen Kupferbestimmung bei frisch (Saftverdrängung) imprägniertem Holz nach Auslaugung

Tränkkonzentration in ‰	Trocknung nach der Tränkung	Gefundenes Kupfer- sulfat in kg je m ³ Holz	
		Kiefer	Fichte
1,5 15,0	nicht getrocknet	3,2	2,2
		2,8	2,1
1,5 15,0	schnell getrocknet	3,1	2,1
		2,9	2,3
1,5 15,0	langsam getrocknet	3,1	2,1
		2,9	2,6

Tabelle 8

Ergebnis der quantitativen Kupferbestimmung bei in trockenem Zustand im Vakuum imprägniertem Holz nach Auslaugung (Kiefer). Mittelwerte aus je 2 Parallelen

Trocknung vor der Tränkung	Tränk- konzentration	Trocknung nach der Tränkung	Gefundenes Kupfersulfat in kg je m ³ Holz
schnell getrocknet	1,5	schnell getrocknet	2,5
	15,0		3,0
schnell getrocknet	1,5	langsam getrocknet	2,2
	15,0		2,6
langsam getrocknet	1,5	schnell getrocknet	2,1
	15,0		3,1
langsam getrocknet	1,5	langsam getrocknet	2,2
	15,0		3,0

von etwa 1 g Harnstoff bei 0,5 Amp. und einer Klemmspannung von 2 Volt in 90 Minuten das Kupfer an einer Platindrahtgitter-Kathode abgeschieden. Die Ergebnisse sind in den Tab. 7 u. 8 zusammengefaßt.

Zunächst kann festgestellt werden, daß das Ergebnis gut zu den oben auf Grund mykologischer Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen paßt, wonach der schwer auslaugbare Anteil des Kupfersulfats zwischen 1 und 4 kg je m³ Holz liegen müßte. Auffällig ist aber, daß der Kupfergehalt nach der Laugung bei den getrocknet imprägnierten Kiefern nur um ein Weniges höher war, falls mit vergleichsweise hochprozentigen Lösungen getränkt wurde, und bei den saftfrisch getränkten Kiefern sogar eher etwas niedriger lag. Bei dem saftfrisch imprägnierten Holz hat die Art der nachherigen Trocknung offenbar keinen Einfluß auf die Fixierung des Kupfers gehabt. Eine schnelle Trocknung vor und nach der Tränkung scheint jedoch die Fixierung etwas zu fördern.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse

Es ist in der Literatur an verschiedenen Stellen (G ä u m a n n, 1935; B a v e n d a m m, 1949) bereits auf den Einfluß der Trocknung nach der Tränkung auf die Wirksamkeit einer Imprägnierung mit Kupfersulfat hingewiesen worden, und es wurde behauptet, daß dem Holz nur dann ein ausreichender Schutz verliehen werden könnte, wenn man es in saftfrischem Zustand, also nach dem Prinzip der Saftverdrängung, imprägniere und es hinterher langsam trockne. Diese Ansicht ist wahrscheinlich aus der Annahme entstanden, daß eine Festlegung des Kupfersulfats im Holz in Form einer Adsorption an die Zellwand erfolgt. Die genannten Forscher sind der Meinung, daß sich das gelöste Kupfersulfat bei langsamer Trocknung an der Zellwand niederschlägt und dort von der Zellulosemizelle „irreversibel“ durch „physikalische Kräfte“ festgehalten wird.

Wie steht dies nun im Einklang mit unseren Beobachtungen? Daß bei dem saftfrisch getränkten und unmittelbar im Anschluß daran ohne Trocknung gelaugten Holz *Poria vaporaria* alle Probekörper zerstören würde, entsprach den Erwartungen. In diesem Holz war offenbar den „adsorptiven Kräften“ gar nicht erst Gelegenheit gegeben, das Kupfersulfat festzuhalten; denn nach Ansicht von G ä u m a n n (1935) und B a v e n d a m m (1949) wirken diese Kräfte ja erst, wenn das Holz abtrocknet, wobei dann die entstehenden Bindungen um so fester seien, je langsamer es abtrocknet. Dennoch müssen aber geringe Mengen des Kupfersulfats auch in diesem nicht getrockneten Holz gebunden worden sein, da *Lenzites*, dessen Grenzwert bei 0,5–1 kg je m³ liegt, solche Klötzchen nicht einmal bewachsen, geschweige denn angegriffen hat.

Die Tatsache, daß die mykologische Prüfung des gleich nach der Tränkung langsam oder schnell getrockneten Holzes ein Ergebnis brachte, welches sich überhaupt nicht von dem vorhergehenden unterscheidet, war zunächst nicht zu erwarten. Obwohl hier also eine Trocknung stattgefunden hatte, waren die durch *Poria* verursachten Zerstörungen ohne Rücksicht auf Tränkkonzentration und Trocknungsart gleich groß.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, ließ sich mit Hilfe der mykologischen Methode weder ein Einfluß der Behandlung des Holzes auf die festzuhaltende Schutzstoffmenge noch ein solcher von seiten der Tränkkonzentration feststellen. Es muß daher angenommen werden, daß die Ergebnisse, die bei den mit gelagertem trockenem Holz vorgenommenen Grenzwertbestimmungen gefunden wurden, auch auf saftfrisches Holz übertragbar sind und demzufolge die festgehaltene Kupfersulfatmenge in allen Fällen zwischen 1 und 4 kg je m³ liegt. Denn wenn *Lenzites*, dessen Grenzwert geringer ist als 1 kg je m³, keinen der Probekörper zu zerstören vermochte, muß mehr Kupfersulfat im Holz gewesen sein als 1 kg je m³, und wenn andererseits *Merulius*, dessen Grenzwert zwischen 4 und 7,5 kg je m³ liegt, an allen Probekörpern stets nur ganz geringe Zerstörungen verursachte, muß wohl weniger vorhanden gewesen sein als 4 kg/m³.

Die Richtigkeit dieser Vermutungen wurde durch die chemische Untersuchung bestätigt, nach der die maximal im Holz festgehaltene Kupfersulfatmenge bei Kiefernholz etwa bei 3,5 kg/m³ und bei Fichtenholz etwa bei 2,5 kg/m³ liegt. Im Mittel der Untersuchungen betragen diese Mengen bei Kiefer etwa 3,0 und bei Fichte 2,3 kg/m³. Da die geringen Schwankungen der Werte vermutlich nicht so sehr auf die Art der Behandlung wie auf die Unterschiede in der Holzstruktur

zurückzuführen sein dürften, läßt sich aus diesen Untersuchungen nur so viel sagen, daß offenbar von dem Holz eine bestimmte Menge Salz fest gebunden wird, die unabhängig ist von der Tränkkonzentration und der Holzrocknung.

Diese Befunde können vielleicht als Bestätigung dienen für eine von R a b a n u s (1940) und S a n d e r m a n n (1954) vertretene Theorie, nach der bei der Fixierung von Salzen im Holz vorzugsweise chemische Kräfte wirksam sind, während die Adsorption nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das Kupfersulfat würde wahrscheinlich von den Carboxylgruppen des Holzes gebunden; denn obwohl noch keine exakten Untersuchungen hierüber vorliegen, ist doch erwiesen, daß die nicht auswaschbare Menge an Kupfer annähernd mit derjenigen übereinstimmt, die sich aus dem analytisch erfaßbaren Gehalt an Carboxylgruppen errechnet. (Allerdings beträgt die von R a b a n u s ermittelte Menge im Gegensatz zu den hier gefundenen Werten etwa 6 kg CuSO_4 je m^3 .)

Aus dieser Theorie und den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchungen ergeben sich für die Praxis einige wichtige Folgerungen. Die bisher vertretene Ansicht, eine erfolversprechende Imprägnierung mit Kupfersulfat sei nur bei Verwendung saftfrischen Holzes möglich, ist zu korrigieren. Selbst wenn die aus den Tab. 7 und 8 hervorgehenden Unterschiede tatsächlich durch die Behandlung hervorgerufen worden wären, so sind sie doch zu gering, als daß ihnen eine praktische Bedeutung zugemessen werden könnte. Den Schutz des Holzes durch Erhöhung der üblichen Tränklösungskonzentration auf über 1,5 % erreichen zu wollen, ist zwecklos. Nur wenn es gelingt, durch Zusätze (Chromat?) eine größere Kupfermenge im Holz zu fixieren, wie es bereits versucht wurde, dürfte das Kupfersulfat seine Bedeutung im Holzschutz wieder erringen.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die in der Literatur angegebenen Werte über die Wirksamkeit des Kupfersulfats gegen wichtige holzerstörende Pilze wurden überprüft. Sowohl die nach der Agar- als auch die nach der Klötzchenmethode (DIN 52 176) erhaltenen Werte weichen von den bisher bekannten etwas ab, doch konnten die bekannten Empfindlichkeitsunterschiede der Pilzarten bestätigt werden.

2. Werden Kiefernklötzchen nach DIN 52 176 getränkt und gelaugt, so liegt der Grenzwert für *Poria vaporaria* bei weit über 100 kg Kupfersulfat je m^3 Holz. Für die empfindlichen Pilze *Lenzites* und *Lentinus* liegen die Grenzwerte niedriger als 3,5 kg/ m^3 .

3. Gegen die empfindlichen Holzerstörer ist das Holz bereits bei geringeren Tränkkonzentrationen auch in der Praxis als dauerhaft geschützt zu betrachten. Gegen *Poria* helfen auch höchste Tränkkonzentrationen im Freien nicht, da das Salz leicht ausgewaschen wird.

4. Die im Holz auswaschsicher fixierte Menge an Kupfersulfat liegt zwischen 1 und 4 kg je m^3 Holz. Analytische Kontrollen ergaben 2,5–3,5 kg. Dieser Wert ist offenbar unabhängig von der Konzentration der Tränklösung, sofern diese über 0,5 % beträgt.

5. Im Gegensatz zu Vermutungen anderer Forscher konnte im Experiment kein Anhaltspunkt dafür gefunden werden, daß eine irgendwie geartete Trocknung des Holzes vor oder nach der Tränkung auf die Fixierung des Kupfersulfats im Holz von Einfluß ist.

7. Literatur

1. Bavendamm, W., Über den Einfluß des Darrens von Holz auf seine Pilzanfälligkeit. Holz als Roh- u. Werkst. 6. 1943, 161–166.
2. Bavendamm, W., Die pilzwidrige Wirkung der im Holzschutz benutzten Chemikalien / Mykologische Grenzwerte von Handelspräparaten. Weltholzwirtschaft 1949, 147–150.
3. Gäumann, E., Tagesfragen der Mastenimprägnierung. Schweiz. Ztschr. Forstwesen 1935, 26 S.
4. Gewecke, H., Aufnahme an Tränklösung und Sicherheitsgrad der Tränkung beim Saftverdrängungsverfahren mit neuzeitlichen Salzgemischen. Holz als Roh- u. Werkst. 3. 1940, 321–325.
5. Härtel, W., Beiträge zur Frage der Holzimprägnierung mit Kupfersulfat. Diss. Forstl. Fakult. Hann. Münden 1954.
6. Hegner, Th., Über die durchschnittliche Lebensdauer der nach dem Saftverdrängungsverfahren getränkten Masten. Mitt. fernmeldetechn. Zentr.amt 1954.
7. Kind, K. G., Die Säureproduktion von Pilzen und deren Einfluß auf die mit Kupfersulfat imprägnierten Hölzer. Bull. schweiz. elektrotechn. Ver. 1944, 174.
8. Rabanus, A., Beitrag zur laboratoriumsmäßigen Prüfung von Holzschutzmitteln. Holz als Roh- u. Werkst. 3. 1940, 233.
9. Sandermann, W., Jonas, G., u. Stockmann, H., Über den Chemismus der Fixierung von U- und UA-Salzen. Holz als Roh- u. Werkst. 12. 1954, 324–326.
10. Schuch, K., Chemische Untersuchungen an alten Kupfervitriolstangen. Holz als Roh- u. Werkst. 12. 1954, 91–95.
11. Valasek, Vorzeitige Fäulnis der imprägnierten Telegraphensäulen. Zentralbl. Post, Telegraphie 1903, 257–258, 265–268.
12. Winnig, K., Die Stangenstatistik der Deutschen Reichspost und die Berechnung der mittleren Gebrauchsdauer. Arch. Post, Telegraphie 1934, 1.
13. Winnig, K., Der Schutz von Holzmasten bei der Deutschen Reichspost. Holz als Roh- u. Werkst. 2. 1939, 272–278.