

durchführbar ist, während wir — der Weinbau sei auch hier ausgenommen — bisher meist hintendrein kamen und uns darauf beschränken mußten, zu raten, wie es das nächste Mal besser gemacht werden könnte.

Meine Aufgabe war es, einmal, nachzuweisen, daß der richtig durchgeführte Pflanzenschutz imstande ist, ungeheure Werte der heimischen Landwirtschaft zu erhalten, und ferner, zu zeigen, wie unsere Anstalten bei zweckmäßiger Organisation dieser Aufgabe gerecht werden können. Ist die vertretene Auffassung in ihren Grundzügen berechtigt, dann werden sich auch Mittel und Wege finden lassen, sie in die Tat umzusetzen.

Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz.

Vortrag, gehalten am 4. August auf der diesjährigen Tagung der Vereinigung für angewandte Botanik im Mykolog. Institut der Forstakademie Hann.-Münden.

Von

Dr. Richard Falck.

Inhaltsverzeichnis:

1. Allgemeines über den Holzschutz.
2. Frühere Methoden der Schutzmittelprüfung.
3. Neue Prüfungsmethoden.
4. Mykozide Wertzahlen; Methode 5 gibt höhere Werte als Methode 2.
5. Die Bedeutung der Löslichkeitsverhältnisse.
6. Das Resinol M. und seine Eigenschaften.
7. Die Prüfung des Resinols als Holzschutzmittel.
8. Löslichkeit und Giftwirkung.
9. Löslichkeit und Abwaschbarkeit, Prüfung im Laboratorium.
10. Klebkraft.
11. Wirksamkeit; Prüfungsmethoden.
12. Fällungsformen des Resinols.
- 13. Versuchspilze.
14. Vergleichende Wertung des Resinols und Kupferhydroxyds.

15. Germizide und mykozide Wertung.
16. Löslichkeit des Kupfers und Resinols unter verschiedenen Bedingungen.
17. Einfluß der Substratzusammensetzung auf die Wirkungsintensität.
18. Einfluß der Reaktion des Substrates.
19. Das Kupfer ist kein spezifisches Pilzgift. Die germiziden Wertzahlen nach Methode 2 liegen zu hoch.
20. Substratfällung und Wasserfällung.
21. Feinheit der Fällung. Einfluß auf Wirksamkeit.
22. Herstellung der Resinolbrühen.
 - a) die alkalische Resinolnatronlösung.
 - b) die alkaliarme Resinolnatronlösung (saureres Resinolnatron).
 - c) die Resinolkalkbrühe.
 - d) die Resinol-Magnesiabrühe.
23. Zusammenstellung der Resinollösungen und -Brühen.

I. Allgemeines über den Holzschutz.

Ich habe Ihnen gestern die verschiedenartigen Krankheitsbilder und Zersetzungserscheinungen vorgeführt, denen wir bei der Erkrankung des Hauses durch den echten Hausschwamm begegnen, und habe im Anschluß daran die diagnostischen Merkmale und die Entwicklungsgeschichte des Erregers (Demonstration der Sporenkeimung) erläutert. Die vom Gesichtspunkt der Praktiker wesentlichste Frage ist aber die der Verhütung und Bekämpfung der Schwammkrankheiten. In dieser Hinsicht hat sich gezeigt, daß die üblichen Maßnahmen der Trockenhaltung keinen genügenden und dauernden Holzschutz gewährleisten, da das Holz während der Lagerung, bei der Bauausführung und im Hause vor Feuchtigkeit (feuchter Luft) und neu hinzutretenden Pilzkeimen nicht hinreichend geschützt werden kann. Nur durch geeignete Vorbehandlung des Holzes mit pilzwidrigen Substanzen kann das Holz dauernd konserviert werden, so daß es auch intakt bleibt, wenn es vorübergehend feucht wird oder in feuchter Luft lagert.

2. Frühere Methoden der Schutzmittelprüfung.

Alle billigeren Desinfektionsmittel, die wir kennen, sind auch für den Holzschutz verwendet und empfohlen worden; selbst Kochsalzlösungen wurden noch kurz vor dem Kriege in Steinkohlen-Bergwerken zur Imprägnation des Grubenholzes verwendet. Dabei muß ich gleich vorausschicken, daß gerade für den Schwammenschutz des Holzes nur die kräftigsten Desinfektionsmittel in verhältnis-

mäßig hohen Konzentrationen genügend wirksam sind. Um hier weiter zu kommen, war es erforderlich, für jede der in Betracht kommenden Substanzen einen genauen Wert-Maßstab zu finden und festzusetzen, denn es kommt nicht bloß darauf an, daß wir einen Schutz erreichen, sondern daß wir diejenigen Mittel herausfinden, die den Holzschutz mit geringsten Mengen und Kosten gewährleisten und auch die übrigen Bedingungen möglichst vollkommen erfüllen: Haltbarkeit, Neutralität gegen die Holzfaser, Farbvermögen (zur Kontrolle), Geruchlosigkeit und geringe Giftigkeit für Mensch und Tier (bei Verwendung im Hause). Es kam also darauf hinaus, brauchbare Methoden zur genaueren Wertprüfung der verschiedenen Substanzen zur Anwendung zu bringen.

Als ich die Versuche vor etwa 15 Jahren begann, waren in den großen Imprägnationsanstalten für diese Prüfungen die sog. Schwammkeller in Gebrauch. In unterirdischen licht- und luftlosen Räumen, deren Wände in einzelnen Fällen mit Wasser berieselt wurden, ließ man pilzbefallenes Holz aus Häusern — wobei es sich nicht um bestimmte Arten handelte —, in möglichst großen Mengen auswachsen und brachte die mit dem betreffenden Mittel behandelten Hölzer damit in unmittelbare Berührung. Es wurden hierzu zumeist Balken oder Schwellenabschnitte verwendet, die Monate lang auf dem Schwammholz liegen blieben und von den Mycelien mehr oder weniger stark angegriffen wurden. Es wurden aber auch Versuche in noch größerem Maßstabe durchgeführt, indem man Grubenhölzer imprägnierte und in feuchten Bergwerken einbaute oder in die Erde vergrub. Nach Jahren wurden sie dann ausgebaut und beurteilt. Daneben waren ganz vereinzelt im Laboratorium Versuche mit vergifteten Gelatine- und Agarnährböden in Reagenzgläsern schon im Gebrauch, der Nährboden wurde mit Sporen von Penizillien geimpft und die Entwicklung beobachtet. Mit richtig bestimmten Reinkulturen holzerstörender Pilze wurde noch nicht gearbeitet.

Immerhin war man auf diesen Wegen schon dazu gelangt, neben weniger wirksamen auch die wirksamsten Substanzen zu benutzen, doch waren brauchbare Vergleichswerte noch nicht bei der Hand, so daß von den größten Anstalten noch vor wenigen Jahren auch Substanzen verwendet wurden, die nur sehr geringen Desinfektionswert besitzen und die man jetzt nicht mehr in Betracht ziehen würde.

3. Neue Prüfungsmethoden.

Über die von mir verwendeten Prüfungsmethoden und die daraus abgeleiteten Wertzahlen habe ich im 7. Heft der Hausschwammforschungen (Gustav Fischer, Jena, 1913) eingehend berichtet. Hierauf wollen wir etwas näher eingehen, weil ich Ihnen heute zeigen will, wie sich hieran die Methode anschließt, nach der wir auch die Pflanzenschutzmittel im Laboratorium einer Vorprüfung und Wertbestimmung zu unterziehen vermögen.

Nach meiner Methode 1 u. 2 wurde vergiftetes Bierwürze-Agar-substrat verwendet und mit Reinkulturen holzzerstörender Pilze derart geimpft, daß die jedem Konzentrationsgrad entsprechende Wachstumsgeschwindigkeit mit Hilfe der Zuwachslängen zuverlässig gemessen werden konnte. Als absolute Hemmung wurde diejenige Konzentration bezeichnet, bei welcher ein Myzelzuwachs nicht mehr zu beobachten ist.

Zwischen der absoluten Hemmung und derjenigen Konzentration, bei der wieder ungehemmtes Wachstum (also keine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit) stattfindet, liegen alle Abstufungen in der Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit (meßbar durch die Zuwachslängen) und des Hyphenvolums. Die Methode liefert also auch bei jeder unterhalb der absoluten Hemmung gelegenen Konzentration (besonders in den Zuwachslängen) Zahlenwerte, die wir der vergleichenden Wertung zugrunde legen können.

Nach meiner Methode 3 wurde vom echten Hausschwamm durchwachsenes Holz mit den Lösungen der betreffenden Substanz in verschiedener Konzentration getränkt und beobachtet, bei welchem Gehalt das Auswachsen nicht mehr erfolgte. Es ist aber Holz von gleichwertigem Infektions- und Virulenzzustand zu verwenden.

Es hat sich bald gezeigt, daß Lösungskonzentrationen, die im Agar- oder Gelatinesubstrat bereits absolute Hemmung bewirken, dem damit getränkten Holz noch lange keinen Schutz gewähren: Daß also die nach Methode 1—3 gewonnenen Hemmungswerte keineswegs auf die natürlichen Verhältnisse der Schwammentwicklung bezogen werden können. Das Holz wird in der Regel in luftfeuchtem Zustande befallen, d. h. bei demjenigen Feuchtigkeitsgehalt, den es im feuchtigkeitsgesättigten Raum selbst anzieht. Solches Holz enthält keine Lösungen giftiger Substanzen; der Giftstoff ist in den Zellen und Zellwänden ungelöst verteilt, soweit ihn die Lösung beim Imprägnationsvorgang transportiert hatte.

Erst die Methode 5, gleichartige Holzklötzchen von bestimmter Größe mit abgemessenen Lösungen bestimmter Konzentration zu tränken, zu trocknen und sie dann einem entwickelten Schwammherd von bestimmter Art und Größe auszusetzen, gibt Resultate, die wir der Beurteilung in der Praxis direkt zugrunde legen dürfen. Diese Methode 5 ist in den letzten Jahren weiter ausgebildet worden. Wir erzeugen auf künstlichem Substrat in kleinstem Maßstabe Vegetationsverhältnisse, wie sie sich für bestimmte Pilze unter natürlichen Verhältnissen im großen kaum günstiger darbieten dürften. Es würde zu weit führen, wenn ich den Weg, den wir bis jetzt zurückgelegt haben, darstellen wollte, nur die wichtigsten auf diesem Wege erhaltenen Zahlenwerte will ich hier mitteilen: sie geben uns ein annähernd zutreffendes Maß für den mykoziden Wert der in Betracht kommenden Substanzen als Holzkonservierungsmittel.

4. Mykozide Wertzahlen.

Die in der folgenden Zusammenstellung bei jedem Körper angegebene Wertzahl gibt die Gewichtsmenge in Grammen an, deren Lösung in einem Liter Wasser dem damit getränkten und dann getrockneten Holz einen vollständigen Schutz gegen Zersetzung durch Pilzangriffe gewährt.

Daneben sind die nach den erstgenannten Methoden (hier nach Methode 2) gewonnenen Zahlen vermerkt, die also — in einem Liter nährstoffreichen (5 % eingedickte Bierwürze enthaltenden) Agars gelöst — diesen vor dem Befall durch holzerstörende Pilze sichern.

Tabelle I. Mykozide Wertzahlen.

Gewichtsmengen von gleichem Wirkungswert bewirken — in 1 Liter Tränkflüssigkeit gelöst — absolute Hemmung des Wachstums holzerstörender Pilze.

		Nach Methode 2	Nach Methode 5
Phenole	{ Dinitro-o Kresol	0,05	1,5
	{ 2 : 4 Dinitrophenol		
Fluoride	{ Fluornatrium	1,0	3,0
	{ Kieselfluormagnesium	1,0	5,0
Schwermetall- Salze	{ Sublimat	1,0	2,5
	{ Zinkchlorid	5,0	25,0
	{ Kupfersulfat	10,0	30,0

Es sind also 3—30 mal höhere Konzentrationen erforderlich, um Holz zu schützen, als nährstoffreiches Agar- oder Gelatine-substrat: und zwar erfahren die stärksten Gifte die erheblichste Reduktion der Hemmungswerte, die Nitrophenole von 0,05 auf 1,5. Nur nach Methode 5 können unmittelbar brauchbare Wertzahlen erhalten werden; wenn aber die Beziehungen zwischen beiden Wertreihen einmal bekannt sind, dann können die nach Methode 2 gewonnenen Zahlen zum mindesten als Vorprüfungswerte eingeschätzt werden.

Die Schwermetallsalze — auch das Sublimat — müssen hier nach mit Rücksicht auf Wirkung und Preis ausscheiden und kommen als Holzschutzmittel kaum noch in Betracht. Denn es ist auch zu berücksichtigen, daß die starken Säuren, an die sie gebunden sind, bei saurerer Reaktion der Lösungen für die Holz-faser keineswegs indifferent sind, da es sich hier ja um eine Einwirkung während der ganzen Lebensdauer des Holzes handelt.

Es bleiben also nur die Phenole und die Fluorverbindungen übrig. Unter den letztgenannten und den anorganischen Stoffen überhaupt kommt hiernach für den Holzschutz in erster Linie das Fluornatrium, von organischen Körpern das 2:4 Dinitrophenol und Dinitro-orthokresol in Betracht.

Das Fluornatrium ist ein spezifischer Giftstoff für die Myzelien höherer Pilze, während es für andere Organismen, insbesondere für Menschen und Tiere unschädlich ist. Es ist unzweifelhaft dasjenige Holzschutzmittel, welches in bezug auf spezifische Giftigkeit, Haltbarkeit, Neutralität usw. den Anforderungen am weitesten entgegen kommt. Dieses Salz ist etwa zu 4% wasserlöslich, völlig neutral und kann daher mit Dinitrophenolen gemischt verwendet werden, deren Farbkraft eine leichte Kontrolle der Schutzbehandlung ermöglicht. Mischungen von 85 bis 95 Gewichtsteilen Fluornatrium mit 5—15 Teilen Dinitrophenol oder Dinitrokresol-Salz sind daher besonders geeignet zur Ausübung des Holzschutzes. Bei der Impragnation des Holzes tritt allerdings insoweit eine Entmischung ein, als das Fluornatrium etwas schneller und tiefer in die Holzsubstanz eindringt, so daß von einer bestimmten Tiefe an nur noch das Fluornatrium nachweisbar ist.

Die kieselfluorwasserstoffsäuren Salze, unter denen das leicht rein herstellbare Magnesiumsalz an erster Stelle steht; reagieren

sauer und sind deshalb weniger geeignet, für Mischungen mit Dinitrophenolen überhaupt nicht verwendbar.

Wenn Sie unsere Versuchslisten und die Reihe von Versuchsklötzchen, von denen ich eine Auswahl vorlege, betrachten, dann werden Sie sehen, welche Summe von Einzelversuchen auszuführen war, um zu dieser kurzen Zahlenreihe und zu der Erkenntnis zu gelangen, daß schließlich nur wenige Substanzen für den Holzschutz ernstlich in Frage kommen. Ist das Schema einmal vorhanden, dann wird es nun leicht sein, neu hinzukommende Substanzen einzuordnen und zu bewerten. Sie brauchen nicht erst in der Praxis ausprobiert werden, sondern eine kleine Versuchsreihe im Laboratorium entscheidet schon über ihren Wirkungswert. Von unserer größten Imprägnationsanstalt, den Rütgerswerken, wurden während des Krieges auf meinen Rat die genannten Mischungen von Fluornatrium und Dinitrophenol¹⁾ auch für die Imprägnation von Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen verwendet, solange es noch möglich war, das Fluornatrium zu beschaffen. Auch beim Kyanisieren der Telegraphenstangen wurde das Sublimat mehr und mehr durch Fluornatrium ersetzt. (Demonstration einer Telegraphenstange, die im untersten besonders gefährdeten Teil nach dem Nadelverfahren von Haltenberger und Berdenich D. R. P. 244659 durchlocht und mit dem obigen Salzgemisch durchtränkt worden ist; desgleichen vlldurchtränkte Buchenholzschwellen).

5. Die Bedeutung der Löslichkeitsverhältnisse.

Die genannten Dinitrophenole können frei oder als Natriumsalze verwendet werden. Die bei den Bakteriologen allgemein verbreitete Annahme, daß nur die freien Phenole als Desinfektionsmittel wirksam seien, trifft für die Dinitrophenole in ihrer Wirkung gegen Fadenpilze keineswegs zu. Ich gebe den Alkalisalzen sogar den Vorzug, weil sie neutral und an der Luft, insbesondere mit den Wasserdämpfen, nicht flüchtig sind, wie die freien Nitro- und Dinitrophenole. Die letzteren bieten aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen besondere Vorzüge dar, indem sie bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnismäßig geringem, in der Hitze dagegen in erheblich höherem Grade wasserlöslich sind. Sie lassen sich also bei Siedetemperatur in genügend konzentrierter Lösung in das

¹⁾ Kommt jetzt unter dem Namen „Schwammenschutz Rütgers“ in den Handel.

Holz einführen, während die Auswaschbarkeit der Substanz durch Regen usw. bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe ist. Deshalb ziehen es die Imprägnationsanstalten vor, die freien Dinitrophenole zu verwenden, nachdem sie Zusätze (doppelchromsaure Salze oder Anilin) gefunden haben, ihre zersetzende Einwirkung auf die Eisenteile der Imprägnationsapparaturen aufzuheben. Es beträgt beispielsweise die nach einer maßanalytischen Methode bestimmte Löslichkeit:

	bei Zimmertemperatur	bei 100°
	in ‰	in ‰
1. des 2 : 4 Dinitrophenols	0,093	1,5
2. des-Dinitro-o-Kresols	0,023	0,2

Bei der Siedetemperatur des Wassers kann also eine 1,5 ‰ige Lösung des 2 : 4-Dinitrophenols in das Holz eingeführt werden. Die Lösung, die der Regen auswaschen kann, enthält schlimmstenfalls nur 0,09 ‰.

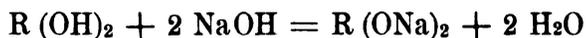
Ich habe auf diesen Punkt hier besonders hinzuweisen, da er dazu geführt hat, nach Imprägnationsmitteln zu suchen, die bei hoher Giftwirkung möglichst geringe Löslichkeit in Wasser zeigen. Wenn man die Patentschriften, welche die Verbesserung der Imprägnations-Methoden in den letzten Dezennien betreffen, durchsieht, wird man dieser Aufgabenstellung immer wieder begegnen.

6. Das Resinol M und seine Eigenschaften.

Die chemische Fabrik von F. Raschig in Ludwigshafen hat durch Kondensation aus Phenolen und Aldehyden ein als „Resinol M“ bezeichnetes Kunstharz hergestellt und ist dabei von der Voraussetzung ausgegangen, daß mit der Größe des Molekulargewichtes die Desinfektionskraft einerseits zunimmt, während die Löslichkeit in Wasser andererseits sehr stark verringert ist.

Als Phenol ist das Harz in Alkalilauge löslich; die in Wasser fast unlösliche Harzsubstanz kann also leicht in das wasserlösliche Natron- oder Kalisalz übergeführt werden. Ammoniak oder organische Basen lösen es aber nicht.

Die Bildung des Natriumsalzes erfolgt nach folgender Gleichung:



Eine solche wässrige Natronlösung des Harzes, die etwa 33 ‰ Harz und 13,3 ‰ Natron (NaOH) enthält, ist mir zur Prüfung ihrer

Wirkung als Holzkonservierungsmittel übergeben worden. Es ist also auch hier wieder der Gedanke leitend, daß mit dem Harz eine stark konservierende und der Auslaugung durch Wasser widerstehende Substanz zur Anwendung gelangt. Nach dem Imprägnieren des Holzes mit der entsprechend verdünnten Lösung wird aus dem Resinolatron nämlich durch die allmählich eintretende Einwirkung der Luft-Kohlensäure das Harz ausgeschieden und auf die Holzfaser niedergeschlagen. Das Harz wird also nachträglich wieder frei und unauswaschbar. (Demonstration der Reaktionen.)

In seiner äußeren Beschaffenheit gleicht das Harz etwa dem Kolophonium, ist aber tiefbraun gefärbt, spezifisch leicht (spez. Gewicht 1,135) und von geringer Härte, sehr spröde und brüchig, zwischen den Fingern leicht verreiblich zu einem die Oberfläche rau machenden, in der Wärme klebenden Pulver; geschmacklos, aber deutlich nach Phenol riechend. Die letztgenannten Eigenschaften sind auch für alle Verbindungen des Resinols charakteristisch. Schmelzpunkt 90° (Demonstration).

(Schluß in Heft 8.)