

INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG

Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen
Prof. Dr.-Ing. K. Kordina

Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öligier Holzschutzmittel

von

ROLF DETERS

Bibliothek
der Technischen Hochschule
Braunschweig

Fa
559
(1)

BRAUNSCHWEIG, DEZEMBER 1962

UB Braunschweig 84

10181-603-8

INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG

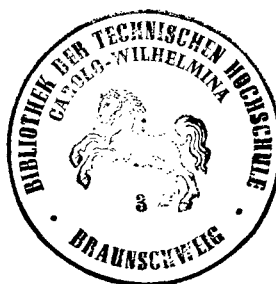
Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen

Prof. Dr.-Ing. K. Kordina

Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öligter Holzschutzmittel

von

ROLF DETERS



HEFT 1 · BRAUNSCHWEIG, DEZEMBER 1962

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung und Erläuterung	2
3. Praktischer Teil	4
3.1. Einordnung und Auswahl der Holzschutzmittel	4
3.1.1. Identifizierung von Holzschutzmittelproben	5
3.1.2. Ergebnisse	5
3.2. Untersuchung des Verdunstungsverhaltens	5
3.2.1. Versuchsanordnung	6
3.2.2. Bestimmung der Lagerungsverluste	7
3.2.3. Ergebnisse	9
3.3. Bestimmung durch Elementaranalyse	10
3.3.1. Ausführung der Versuche	11
3.3.2. Ergebnisse	12
3.4. Abtrennung und Nachweis typischer Wirkstoffe mit Hilfe chromatographischer und spektroskopischer Methoden	12
3.4.1. Chromatographische Auftrennung	12
3.4.2. Quantitative Bestimmung durch UV-Spektroskopie	15
3.4.3. Ergebnisse	16
3.5. Nachweis mit Bariumresinat als Markierungssubstanz	17
3.5.1. Versuchsausführung	18
3.5.2. Ergebnisse	18
4. Zusammenfassung	19
5. Schrifttum	19

Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis ölicher Holzschutzmittel

1. Einleitung

Holz ist als ältester aller bekannten Baustoffe anzusehen. Es besitzt Eigenschaften, die es auch heute für das Bauwesen unentbehrlich machen. Obwohl der Anteil des Bauholzes in der Holzverarbeitenden Industrie ständig abnimmt (1), ist ein völliger Verzicht auf den Baustoff Holz nicht denkbar. Es wird immer Konstruktionsteile geben, die aus konstruktiven oder ästhetischen Gründen nur in Holz ausgeführt werden können. Dem Bauholz kommt daher nach den großen Verlusten der Kriegs- und Nachkriegsjahre eine erhöhte volkswirtschaftliche Bedeutung zu (2). Es nimmt als Rohstoff unter den bekannten Massengütern wie Kohle und Stahl eine beachtliche Stellung ein.

Die Zerstörung des Holzes auf biologischem Wege ist bereits seit dem Altertum bekannt. Neben den bekannten Holzschädlingen pflanzlicher und tierischer Art ist eine große Anzahl niederer Organismen für den Abbau der Holzsubstanz verantwortlich zu machen (3). Der Schutz des Holzes vor Zerstörung durch Schädlinge wurde bereits im 16. Jahrhundert durch Verwendung von Arsen- und Quecksilberverbindungen erreicht. Als Beginn eines industriellen Holzschutzes können die Jahre zwischen 1820 und 1850 angesehen werden. Insbesondere im Schiffbau machte sich die laufende Zerstörung des Holzes bemerkbar, die dort schließlich zu einer weitgehenden Holzverdrängung führte.

Mit dem Bau von Imprägnierwerken für Holzschwellen erreichte der Holzschutz in Deutschland erstmalig um 1850 größere Bedeutung. In der Folgezeit wurden zahlreiche technische Verfahren der Holzimprägnierung entwickelt. Als Holzschutzmittel fanden in dieser Zeit fast ausschließlich Destillate des Steinkohlenteers Verwendung (4). Daneben arbeitete die Industrie mit Zink-, Kupfer- und Quecksilbersalzen.

Die Entdeckung der ausgezeichneten insektiziden und fungiziden Eigenschaften der Fluoride durch Malenkovic im Jahre 1901 führte zur Entwicklung neuartiger Holzschutzmittel. Erkenntnisse und Arbeiten von Wolman waren Ausgangspunkt für die Zusammenstellung von Fluor-Chrom-Arsen-Gemischen, den späteren U- und UA-Salzen.

Neuartige ölige Holzschutzmittel auf der Basis von chloriertem Naphthalin wurden 1923 unter dem Namen „Xylamon“ in den Handel gebracht. Sie bestehen heute vorwiegend aus Monochlor-naphthalin mit höchstens 5% Di- und Trichlor-naphthalin (5).

Die Weiterentwicklung der salzartigen Holzschutzmittel führte zur Anwendung von Silikofluoriden und Bifluoriden. Die letzteren finden als Einzelsubstanzen in den BF-Salzen wie auch in Kombination mit anderen Komponenten in den hochlöslichen U- und UA-Salzen Verwendung. Die Ausbildung einer Gasphase von Fluorwasserstoff macht die BF-Salze geeignet zur Bekämpfung von Insekten.

In der neueren Zeit, insbesondere in den Jahren seit 1950, hat eine große Anzahl von fungiziden und insektiziden Wirkstoffen im Holzschutz Verwendung gefunden (4). G. Becker konnte nachweisen, daß die Wirkung ölicher Holzschutzmittel durch Zusatz von Wirkstoffen teilweise bis auf das Zehnfache ansteigt (6), (7). In der Reihe dieser Substanzen ist an erster Stelle das Pentachlorphenol zu nennen. Es wird heute auf vielen Gebieten der Konservierung und Schädlingsbekämpfung eingesetzt (8–10) und wurde von G. Becker (11) auf seine Schutzwirkung gegen holzerstörende Insekten untersucht. Es wird in erster Linie als Fungizid bezeichnet, wobei jedoch auch die insektizide Wirkung noch befriedigend ist (12). Die Dauerwirkung des Pentachlorphenols ist im Vergleich zu anderen Wirkstoffen geringer, sie übertrifft jedoch die der niedriger chlorierten Phenole. In jüngster Zeit wird jedoch auch die Verwendung von Trichlorphenol in Erwägung gezogen (13). Eine Anzahl von Kontaktinsektiziden wurde ebenfalls von G. Becker (14) auf ihre Eignung für den Holzschutz untersucht. Es zeigten sich spezifische Wirkungsunterschiede der einzelnen Substanzen. Von besonderer Bedeutung ist die Beständigkeit der Giftwirkung einiger Wirkstoffe wie γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) und Diäthylnitrophenylthiophosphat (Parathion).

Die Kenntnis des Verhaltens dieser Wirkstoffe führte zur Entwicklung einer Gruppe ölartiger Holzschutzmittel, die aus Wirkstoffen und Lösungsmitteln meist unter Zusatz von verdunstungshemmenden Stoffen hergestellt werden. Diese Mittel stellen Kombinationspräparate dar, deren Wirksamkeit sich aus

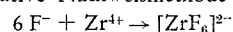
den unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Wirkstoffe ergibt. Durch sorgfältige Auswahl der Ausgangsstoffe gelangte man zu geruchsschwachen ölartigen Holzschutzmitteln, die im Gegensatz zu den bislang bekannten Ölen schon kurze Zeit nach der Verarbeitung praktisch keinen Eigengeruch mehr aufweisen und daher für die Behandlung von Hölzern in bewohnten Räumen oder deren Nähe besonders geeignet sind.

Über die Dauer der vorbeugenden Wirkung von Holzschutzmitteln besitzt die Industrie heute Erfahrungen, die sich teilweise über mehrere Jahrzehnte erstrecken. Die vorliegenden Versuchsergebnisse und Erkenntnisse sind jedoch nur selten miteinander vergleichbar, da die Versuchsbedingungen unterschiedlich sind. Seit etwa zehn Jahren laufen systematische Untersuchungen über die Dauer der vorbeugenden Wirksamkeit. Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse lassen erkennen, daß die untersuchten Mittel noch hinreichend wirksam sind. Nach den derzeitigen Erkenntnissen ist die vorbeugende Wirksamkeit gegen einen Befall durch pflanzliche und tierische Schädlinge bei den neuartigen Präparaten, die durchweg eine Kombination mehrerer wirksamer Komponenten darstellen, auch über weit längere Zeit hinaus gesichert.

Trotz der in den letzten fünfzehn Jahren stark erweiterten Kenntnisse auf dem Gebiete des Holzschutzes erreichen die Schäden durch pflanzliche und tierische Schädlinge ein beträchtliches Ausmaß. Wenn auch exakte Daten über den Schadensumfang nicht vorliegen, so lassen doch neuere Untersuchungen von A. Körtling (15) für den norddeutschen Raum erkennen, daß in einigen Gebieten — z. B. der Lüneburger Heide — für den Befall durch den Hausbockkäfer eine Quote von 30 bis 50% anzusetzen ist. Die DIN 52 175 — Holzschutz, Grundlagen — Begriffe — und die DIN 68 800 — Holzschutz im Hochbau — wurden in den Jahren 1952–1956 erarbeitet und stellen die Grundlage für den vorbeugenden wie bekämpfenden Holzschutz dar. Als Ergänzung dazu sind die „Technischen Vorschriften für die Arbeiten zum Schutze des Holzes vor Zerstörung durch Insekten“ (16) anzusehen. Zugleich mit diesen Vorschriften trat das Problem einer Überprüfung ausgeführter Holzschutzarbeiten auf. Güteüberwachungen dieser Art sind in den letzten Jahren auf vielen Gebieten des Bauwesens eingeführt worden. Die Überprüfungen erstrecken sich in erster Linie auf Baustoffe und Bauteile, deren Güteeigenschaften auch für den Fachmann nicht ohne weiteres erkennbar sind. Auf dem Gebiete des Holzschutzes werden Güteüberprüfungen etwa seit 1957 von der Bundesanstalt für Materialprüfung wie auch vom Staatlichen Materialprüfamt Nordrhein-Westfalen vorgenommen. Im Jahre 1959 wurde es in Niedersachsen durch Ministerialerlaß allen Firmen, die Holzschutzarbeiten an Bauten der öffentlichen Hand ausführen, zur Pflicht gemacht, ihre Arbeiten stichprobenartig durch ein Staatliches Materialprüfamt überwachen zu lassen.

Die Voraussetzungen für eine Güteüberprüfung von Holzschutzarbeiten wurden von G. Becker zusammengestellt (17). Danach muß sich eine Kontrolle in erster Linie darauf erstrecken, ob ein zugelassenes Holzschutzmittel verwendet, ob es weiterhin sachgemäß und in der vorgeschriebenen Menge verarbeitet wurde. Bei Bekämpfungsarbeiten sind zusätzlich handwerkliche Maßnahmen — vielfach als „mechanische Vorarbeiten“ bezeichnet — durch Augenschein zu überprüfen.

Für die Bewertung von Holzschutzarbeiten, die unter Verwendung salzartiger Holzschutzmittel ausgeführt werden, stehen gesicherte und bewährte analytische Verfahren zur Verfügung. Die Bestimmung der Eindringtiefe fluorhaltiger Mittel bietet Beurteilungsansätze für die sachgemäße Verarbeitung. Zahlreiche Arbeiten von B. Schulze et al. (18–23), G. Becker et al. (17), (24–27), A. Büro (28), E. P. Augsburg (29) und A. Körtling (30) haben zu Erfahrungswerten für die Eindringtiefe unter verschiedenen Bedingungen geführt. Gleichzeitig stellt die Eindringtiefebestimmung mit der Zirkon-Alizarin-Reaktion eine qualitative Nachweismethode dar, da die Reaktion



unter den vorliegenden Verhältnissen spezifisch ist. Der quantitative Nachweis der vorhandenen Fluormenge läßt unter Berücksichtigung der Verdampfungsverluste auf die eingebrachte Salzmenge schließen. Mehrere Nachweisverfahren (20), (31–35) erlauben auch in Gegenwart von Fremdionen eine zuverlässige

Bestimmung des Fluors. Die Verdampfungsverluste, denen bei der Auswertung der Analysen eine große Bedeutung zukommt, wurden unter den verschiedensten Bedingungen bestimmt (17), (36 bis 40). Umfangreiche biologische Untersuchungen haben die Bestimmung von Giftwerten und die Festsetzung von Mindest-Aufbringmengen ermöglicht (6), (7), (11), (14), (41—57) und damit die Grundlage für eine umfassende Bewertung von Holzschutzarbeiten geschaffen. Für den Nachweis von neuartigen Salzen auf der Basis von Borverbindungen (58) wie auch von phosphathaltigen Feuerschutzmitteln sind ebenfalls gesicherte Verfahren bekannt (59—61).

Die analytische Erfassung öligler Holzschutzmittel ist im Verhältnis zu den bislang besprochenen Analysenverfahren weitaus schwieriger. Nach Ansicht des Verfassers wurde eine gesicherte und allgemein anwendbare Bestimmungsmethode bislang nicht gefunden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß mehrere Gruppen öligler Holzschutzmittel auf der Basis von Teerölfractionen (50), (62), chloriertem Naphthalin und Wirkstoff-Lösungsmittel-Gemischen Verwendung finden und daß die Präparate auch innerhalb einer Gruppe keineswegs die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Das bekannte Verfahren der Eindringtiefebestimmung öligler Holzschutzmittel nach A. B u r o (63) erfaßt die vom Öl durchdrungenen Teile des Holzes. Da die Farbreaktion jedoch ausschließlich durch den hydrophoben Charakter und nicht durch typische Bestandteile des Holzschutzmittels hervorgerufen wird und auch ein unwirksames Mineralöl die gleiche Reaktion zeigt, ist diese Methode als qualitativer Nachweis nicht geeignet. Sie bietet jedoch die Möglichkeit, bei bekannten Holzschutzmitteln Aussagen über die Verteilung im Holz zu machen, z. B. (17), (64).

Eine Reihe von Verfahren zum Nachweis charakteristischer Bestandteile von Holzschutzmitteln ermöglicht die qualitative Bestimmung mehrerer Einzelsubstanzen. So kann z. B. Pentachlorphenol nach verschiedenen Methoden erfaßt werden (9), (65—67). Auch eine Elementaranalyse kann Aufschluß über die Anwesenheit chlor- oder schwefelhaltiger Wirkstoffe geben (3), (68). Die Auftrennung mit Hilfe der Papier- und Dünnschichtchromatographie gestattet den Nachweis zahlreicher Einzelsubstanzen in Holzschutzmitteln (69—71).

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung öligler Holzschutzmittel wird von R. L i n k e angegeben (72). Dieses Verfahren basiert auf der Extraktion des Holzschutzmittels mit Benzol und anschließender Wägung. Es dürfte auch unter Berücksichtigung der extrahierten Harzanteile kaum zu hinreichend genauen Ergebnissen führen. Die Identifizierung der Extrakte mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie ermöglicht jedoch eine Einordnung in eine der bekannten Gruppen öligler Holzschutzmittel.

Durch Markierung der Öle mit öllöslichen Cadmiumverbindungen zeigten W. S c h o l l e s et al. (73) einen Weg auf, durch Zusatz geringer Mengen analytisch leicht erfassbarer Substanzen die verarbeitete Schutzmittelmenge qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

In der Güteüberwachung auf dem Gebiete des Holzschutzes konnte die ordnungsgemäße Verarbeitung öligler Holzschutzmittel bislang nur durch Bestimmung der Eindringtiefe überprüft werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Grundlagen für eine nachträgliche qualitative und quantitative Bestimmung öligler Holzschutzmittel erarbeitet werden.

2. Problemstellung und Erläuterung

Eine nachträgliche quantitative Bestimmung der Aufbringmenge öligler Holzschutzmittel setzt eine genaue Kenntnis des Verdunstungsverhaltens der einzelnen Schutzmitteltypen und möglichst auch einzelner ihrer Komponenten voraus.

Um einen Überblick über die zu erwartenden Schutzmittel- und Wirkstoffverluste zu erhalten, mußten typische Vertreter der einzelnen Schutzmittelgruppen auf ihr Verdunstungsverhalten hin untersucht werden. Dazu wurden Holzproben mit bekanntem Holzschutzmittelgehalt unter verschiedenen klimatischen Bedingungen gelagert und die Verdunstungsverluste während der Lagerung ermittelt. Für die Untersuchungen wurden insgesamt fünfundzwanzig amtlich zugelassene Holzschutzmittel (74) eingesetzt. Dabei handelte es sich um fünf Teerölpräparate, acht Chlornaphthalinpräparate und zwölf Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische. In die Untersuchungen wurde ferner ein Modellschutzmittel mit folgender Zusammensetzung einbezogen:

- 95,9 Gew.-% Aceton/Tetralin 9 + 1
- 4,0 Gew.-% Pentachlorphenol
- 0,1 Gew.-% γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan).

Da dieses Mittel keine verdunstungshemmenden Komponenten aufweist, wurde es weiterhin in abgewandelter Zusammensetzung mit einem Gehalt von 8 Gewichtsteilen eines Leinöl-modifizierten Alkydharzes eingesetzt.

Die behandelten Holzproben wurden unter folgenden klimatischen Bedingungen gelagert:

Versuchsreihe I: im Klimaraum bei 20 °C und ~ 65 % relativer Luftfeuchtigkeit

Versuchsreihe II: in einem kleinen abgeschlossenen Raum bei ~ 90 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Temperatur sank von zunächst 18 °C auf 4 °C, sie betrug im Mittel ~ 12 °C.

Versuchsreihe III: unter dem Dach einer Holzbaracke, deren Temperatur und Luftfeuchtigkeit mit denen eines Dachbodens vergleichbar sind. Die mittleren Tagestemperaturen lagen zwischen 17 °C und 0 °C, die relative Luftfeuchtigkeit betrug 80 ± 10 %.

Die Versuchsreihe I sollte das Verdunstungsverhalten ohne den Einfluß wechselnder klimatischer Bedingungen klären. Hierbei wurde zusätzlich eine Versuchsreihe Ia angesetzt, in der die Holzschutzmittel in offenen Schalen gelagert und die Gewichts-differenzen ermittelt wurden.

Die Versuchsreihe II diente dazu, die Verluste bei extrem hoher Feuchtigkeit und gehemmter Verdunstung zu ermitteln.

Schließlich wurden klimatische Bedingungen, wie sie etwa auf Dachböden herrschen, in der Versuchsreihe III nachgeahmt, um Anhaltswerte für die Praxis zu gewinnen.

Ziel dieser Lagerungsversuche sollte es sein, das Verdunstungsverhalten der Schutzmittel oder Schutzmitteltypen zu studieren und möglichst in Diagrammen festzuhalten. Untersuchungsergebnisse dieser Art liegen für die salzartigen Holzschutzmittel bereits vor, z. B. (21), (39) und ermöglichen die Berechnung der aufgeführten Schutzmittelmengen unter Berücksichtigung der möglichen Verdampfungsverluste. Für ölige Holzschutzmittel wurden Untersuchungen von B. S c h u l z e und G. G a s d a (40) sowie von R. L i n k e (72) durchgeführt, der die Ergebnisse auch für ein schon erwähntes Verfahren zur quantitativen Bestimmung auswertete.

Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß Verdunstungsverluste öligler Holzschutzmittel nicht unbedingt einem Verlust an Wirksamkeit gleichzusetzen sind. Vor allem bei einem Teil der Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische ist unmittelbar nach der Verarbeitung ein beträchtlicher Gewichtsverlust zu erwarten, der durch die Verdunstung niedrigsiedender Lösungsmittel hervorgerufen wird. Eine Herabsetzung der Wirksamkeit tritt dabei jedoch nicht ein, da die niedrigsiedenden Bestandteile — vielfach Mineralölfractionen — zumeist keine oder nur geringe insektiziden oder fungiziden Eigenschaften aufweisen.

Für die qualitative und quantitative Analyse ist es daher notwendig, eine Komponente des Holzschutzmittels zu bestimmen, die einen Anhaltspunkt über die tatsächlich vorhandene Wirkstoffmenge gibt. An Hand dieser Analysenwerte ist dann eine Aussage über die noch vorhandene Schutzwirkung und unter Berücksichtigung der Verdampfungsverluste über die aufzubringende Schutzmittelmenge möglich. Ein solches Verfahren würde der Fluorbestimmung salzartiger Mittel entsprechen.

Durch Elementaranalyse und die Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Substanzen sind in vielen Fällen Veränderungen durch Alterung oder chemische Umsetzungen quantitativ zu verfolgen. Dieses Verfahren wurde in der Brennstoffchemie bei Arbeiten zur Strukturklärung der Braunkohle eingesetzt (75—78). Dabei wurden Stoffbilanzen durch Bestimmung von Carboxyl-, Carbonyl-, Methoxyl- und Hydroxylgruppen aufgestellt. Daneben wurden das Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis und die Chlorbestimmung (77), (78) ausgewertet. Für die Analyse von Holzschutzmitteln nach der Extraktion aus behandeltem Holz erschien die Bestimmung funktioneller Gruppen von vornherein ungeeignet, da die extrahierten Harze die Festsetzung spezifischer Kennwerte unmöglich machen. Demgegenüber konnte die Analyse des organisch gebundenen Chlors möglicherweise zu einem qualitativen und quantitativen Nachweis führen, zumal die Holzschutzmittel auf der Basis von chloriertem Naphthalin einen Chlorgehalt in der Größenordnung von 20—30 Gew.-% aufweisen.

Für die Bestimmung des Gesamt-Chlorgehaltes sind die Verfahren nach B. W u r z s c h m i t t (79) und W. S c h ö n i g e r (80) bekannt, die auch von R. S. R a t r a (68) bereits für die

Analyse von Chlornaphthalin vorgeschlagen wurden. Es lag daher nahe, die Eignung dieser einfachen Methode der Chlorbestimmung an typischen Vertretern der einzelnen Schutzmittelgruppen zu überprüfen. Es wurden insgesamt zehn Holzschutzmittel eingesetzt, und zwar zwei Teerölpräparate mit chlorhaltigen Zusätzen, drei Chlornaphthalinpräparate, drei Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische und zwei Modellschutzmittel. Hierbei war zu erwarten, daß Holzschutzmittel mit nur geringem Chlorgehalt durch Halogenbestimmung nicht quantitativ erfassbar sind, da die auftretenden Schwankungen in der Größenordnung der Analysengenauigkeit liegen können.

Eine weitere Möglichkeit, charakteristische Bestandteile eines Holzschutzmittels analytisch zu erfassen, besteht darin, Einzelsubstanzen auf physikalischem oder chemischem Wege aus dem Stoffgemisch abzutrennen und qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Da in den verfügbaren Holzproben oder Holzextrakten die zu erfassenden Einzelsubstanzen nur in Gesamtmengen der Größenordnung von Milligrammen vorliegen, konnten von vornherein nur Halbmikro- oder Mikromethoden für die vorgesehenen Untersuchungen herangezogen werden. Für die Analyse von Stoffgemischen hat sich die chromatographische Trennung vielfach bewährt. Die Chromatographie — von dem russischen Biologen Tswett 1906 eingeführt (81) — ist heute in zahlreichen Abwandlungen bekannt. Für analytische Probleme der hier vorliegenden Art wurden die Papierchromatographie und in den letzten Jahren in größerem Umfang die Dünnschichtchromatographie eingesetzt. Die verschiedenen Arbeitsmethoden der Papierchromatographie (82) ermöglichen in vielen Fällen eine Isolierung von Einzelsubstanzen. Auch für die Analyse von Holzschutzmitteln (69) und verwandter Stoffe (83—85) liegen bereits Untersuchungsergebnisse vor. Die Messung der Fleckengröße erlaubt innerhalb gewisser Fehlergrenzen (85—88) Angaben über die vorliegenden Mengen. Weiterhin ist durch Elution herausgetrennter Streifen und spektralphotometrische Untersuchung der Extrakte eine Identifizierung unbekannter Substanzen (89) und eine exakte quantitative Bestimmung bekannter Stoffe möglich (87).

Die Dünnschichtchromatographie — von J. G. Kirchner u. Mitarb. entwickelt (90) — wurde von E. Stahl in zahlreichen Arbeiten (91—95) so weitgehend standardisiert, daß sie in wenigen Jahren auf nahezu allen Gebieten der Chemie und Pharmazie Eingang gefunden hat (96—99). Gegenüber der Papierchromatographie hat die Dünnschichtchromatographie beträchtliche Vorteile. Bereits mit Substanzmengen von um 10γ sind zuverlässige Trennungen möglich. Die Laufstrecke von 10—12 cm ist im allgemeinen für die Trennung von Substanzgemischen völlig ausreichend. Schwierigere Trennungen sind mit Hilfe der zweidimensionalen Entwicklung, der TRT-Technik (95) und einer durchlaufenden Trennung (100) möglich. Die Möglichkeit der Kammerübersättigung und die kurze Laufzeit von durchweg 30—45 min führen zu einer guten Reproduzierbarkeit der Rf-Werte (101—103). Ebenso wie bei der Papierchromatographie können Einzelkomponenten durch Anfärben mit geeigneten Reagenzien und Vergleich mit Testsubstanzen qualitativ erfaßt werden. Bei streng konstantgehaltenen äußeren Bedingungen ist es durch Ermittlung der Fleckengröße möglich, die vorliegende Menge größenordnungsmäßig abzuschätzen.

Für die Dokumentation und eine quantitative Auswertung der Chromatogramme wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen (104—107). Interessant erschienen vor allem die Arbeiten von F. Schlemmer und E. Link (106) und H. Gänshirt und K. Morianz (107), die isolierte Substanzen eluieren und mit Hilfe des Ultraviolettpektrums quantitativ bestimmen. Für Substanzen, die auch als Bestandteile von Holzschutzmitteln bekannt sind, wurden in verschiedenen Untersuchungen die Bedingungen für eine Isolierung aus Gemischen festgelegt. H. J. Petrowitz untersuchte Teeröle und chlorierte Kohlenwasserstoffe (70), (71), G. Machata trennte eine Anzahl toxischer Substanzen (108), R. Fischer und W. Klingelhöller sowie J. Bäumlner und S. Ripstein wiesen Thiophosphorsäureester nach (109), (110). Die vorliegenden Ergebnisse ließen Untersuchungen über eine Isolierung wie auch qualitative und quantitative Bestimmung einzelner Schutzmittelkomponenten aussichtsreich erscheinen. Untersuchungsergebnisse von H. J. Petrowitz (71), die während der Durchführung der vorliegenden Arbeit veröffentlicht wurden, bestätigten dieses. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden als wichtigste Wirkstoffe Pentachlorphenol, γ -Hexachlorcyclohexan, β -Naphthol und Diäthylnitrophenylthiophosphat (Parathion) in die Untersuchungen einbezogen und die Bedingungen für deren Isolierung aus Holzschutzmitteln und Holz-

extrakten festgelegt. Für den wichtigsten Wirkstoff, das Pentachlorphenol, wurden weiterhin Untersuchungen über einen quantitativen Nachweis nach chromatographischer Abtrennung vorgesehen. Vorliegende Ergebnisse spektralanalytischer Untersuchungen im ultravioletten und infraroten Bereich (111), (112) und unter Verwendung der Gaschromatographie (113) dienten in erster Linie der Reinheitsbestimmung von technischem Pentachlorphenol. Da zur Ausführung der vorliegenden Arbeit das Spektralphotometer PMQ 2 der Firma Carl Zeiß zur Verfügung stand, lag eine Auswertung des Ultraviolettpektrums für die quantitative Bestimmung nahe.

Die von der Industrie vorgeschlagene Markierung ölgiger Holzschutzmittel (73) dürfte bei geringem Aufwand zu einem zuverlässigen qualitativen und quantitativen Nachweis führen. Der Zusatz von öllöslichen Cadmiumverbindungen ist bislang jedoch nur als Patentanspruch bekannt geworden; Veröffentlichungen über Einzelheiten des Nachweises liegen noch nicht vor. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß von Anwendern durch nachträgliche Zugabe des Markierungsstoffes Mißbrauch getrieben werden kann. Schon ein geringer Zusatz der Markierungssubstanz täuscht eine beträchtlich höhere Aufbringmenge vor. Ein Mißbrauch ähnlicher Art ist von den salzartigen Holzschutzmitteln bekannt, die von den Herstellern teilweise gelb angefärbt geliefert werden (17). Dennoch erscheint ein Zusatz leicht erfassbarer Substanzen zu ölgigen Mitteln sinnvoll, sofern es gelingt, geeignete Verbindungen seltener Metalle zu verwenden. Als Beispiel seien hier Verbindungen seltener Alkali- oder Erdalkalimetalle sowie des Thallium, Wismut, Nickel oder Vanadium genannt. Für alle angeführten Elemente sind gesicherte photometrische Nachweisverfahren bekannt. Während Vanadium in ölgigen Lösungen nach M. Zimmermann (114) spektralphotometrisch bestimmt werden kann, sind die übrigen genannten Elemente mit Hilfe der Flammenphotometrie (115) verhältnismäßig leicht zu analysieren. Öllösliche Verbindungen aller genannten Elemente sind selbst in geringen Mengen, wie sie für Versuche benötigt werden, kaum erhältlich. Es wurde zunächst erwogen, zur Markierung Vanadium- oder Nickelkomplexe von Porphyrinen zu verwenden, die als Bestandteile des Posidonien-schiefers bekannt sind (116), (117). Diese Substanzen sind jedoch auch in Versuchsmengen nur schwer zugänglich und daher in größerem Umfang kaum einzusetzen. Als ein wenig verbreitetes Handelsprodukt der Farbenindustrie erschien Bariumresinat, das Bariumsalz der Harzsäuren, für den vorgesehenen Zweck geeignet. Diese Substanz findet in der Farbenindustrie gelegentlich Verwendung als Trockenstoff, meist in Verbindung mit Kobalt-, Blei- und Mangansikkativen. Dabei ist Bariumresinat in seiner Wirkung etwa der Calciumverbindung gleichzusetzen (118). Für den qualitativen Nachweis des Bariums ist die Analyse mit Hilfe eines Handspektroskopes bekannt. Das Flammenspektrum des Bariums (119) weist zahlreiche Linien und Banden auf, die zur quantitativen Erfassung im Flammenphotometer herangezogen werden können (120—123). Da mehrfach auch von einer verstärkten Emission bei Zusatz organischer Lösungsmittel berichtet wird (120), (123), lag es nahe, auch eine direkte Bestimmung des Bariums aus organischer Lösung zu versuchen. Eine Analyse von Spurenmitteln durch direkte Zerstäubung organischer Lösungen wird bei der Untersuchung von Treib- und Schmierstoffen routinemäßig durchgeführt. Dabei lassen sich Blei (124—126), Mangan (126), Bor (127), Calcium (128) und zahlreiche andere Metalle (129) nachweisen. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, ob eine Überführung des Bariums durch Hydrolyse des Resinats in eine saure wäßrige Lösung und damit eine weitgehende Abtrennung von den Harzbestandteilen des Holzes möglich ist. Hierbei mußte jedoch damit gerechnet werden, daß mineralische Bestandteile des Holzes, insbesondere Calcium, neben dem Barium in der sauren Lösung vorliegen und die Analyse erschweren (130), (131).

Ziel all dieser Untersuchungen sollte es sein, nach dem Studium des Verdunstungsverhaltens qualitative und quantitative Nachweisverfahren für ölige Holzschutzmittel zu entwickeln. Dabei wurde nach den Ergebnissen des Literaturstudiums versucht, nach insgesamt drei Methoden zum Ziele zu kommen:

1. Elementaranalyse, Bestimmung des organisch gebundenen Chlors.
2. Abtrennung charakteristischer Wirkstoffe mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, qualitativer Nachweis durch Anfärben, quantitativer Nachweis nach Extraktion durch Messung des Ultraviolettpektrums.
3. Zusatz eines Markierungsstoffes (Bariumresinat), qualitative Analyse mit Hilfe eines Handspektroskopes, quantitative Analyse flammenphotometrisch.

3. Praktischer Teil

3.1. Einordnung und Auswahl der Holzschutzmittel

Für die vorgesehenen Untersuchungen stand eine größere Anzahl öligler Holzschutzmittel aus der laufenden Produktion der Hersteller zur Verfügung. Da sich einige Holzschutzmittel nach An-

Tafel 1
Verzeichnis der öligen Holzschutzmittel

Lfd. Nr.	Art des Mittels	Prüfprädikate	Dichte [g/ml]	Brechungsindex n_D^{20}	Oberflächen- spannung [dyn/cm]	Farbe des behandelten Holzes
1	T	P Iv	1,04	1,6239	31,4	dunkel
2	T	P Iv	1,04	1,6178	31,4	dunkel
3	T	P Iv	1,03	1,6186	31,4	dunkel
4	T	P Iv Ib	1,01	1,5792	27,6	dunkel
5	T	P Iv Ib	1,01	1,6257	33,4	dunkel
6	C	P Iv	1,24	1,6394	31,4	dunkel
7	C	P Iv	1,24	1,6344	31,4	hell
8	C(LW)	P Iv	1,05	1,5523	27,6	dunkel
9	C	P Iv	1,26	1,6341	33,4	hell
10	C	P Iv	1,25	1,6453	31,4	dunkel
11	C	P Iv Ib	1,28	1,6080	28,3	dunkel
12	C	P Iv Ib	1,19	1,5774	24,8	dunkel
13	C	P Iv Ib	1,22	1,6342	31,4	dunkel
14	LW	P Iv	0,93	1,5463	24,1	dunkel
15	LW	P Iv	1,00	1,5576	27,3	dunkel
16	LW	P Iv	0,91	1,4989	23,0	hell
17	LW	P Iv	0,91	1,4935	21,7	hell
18	LW	P Iv Ib	0,83	1,4670	20,5	hell
19	LW	P Iv Ib	0,89	1,4873	21,7	hell
20	LW	P Iv Ib	0,83	1,4503	18,4	hell
21	LW(C)	P Iv Ib	1,17	1,6037	27,6	dunkel
22	LW	Iv Ib	0,92	1,4769	19,6	hell
23	LW	P Iv Ib	0,94	1,4919	22,4	hell
24	LW	P Iv Ib	0,89	1,4700	19,6	dunkel
25	LW	P Iv Ib	0,90	1,4660	19,6	hell

T = Teerölpräparat mit Zusatz von Wirkstoffen,
C = Chlornaphthalinpräparat (z. T. mit Wirkstoffzusatz),
LW = Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch,
P = wirksam gegen Pilze,
Iv = vorbeugend wirksam gegen Insekten,
Ib = wirksam gegen Insekten zur Bekämpfung.

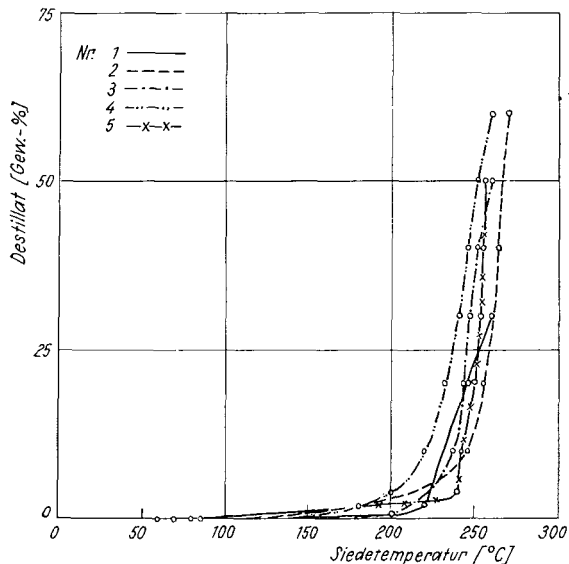


Bild 1
Siedediagramm: Teerölpräparate

gaben der Hersteller in der Zusammensetzung nur geringfügig — teilweise sogar nur im Farbstoffzusatz — unterscheiden, wurden insgesamt 25 Holzschutzmittel als typische Vertreter der einzelnen Schutzmittelgruppen ausgewählt. Die Tafel 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften dieser Mittel. Die Präparate wurden fortlaufend mit 1 bis 25 numeriert. Die Dichte wurde nach dem Pyknometer-Verfahren, die Oberflächenspannung nach der Abreißmethode (132) ermittelt.

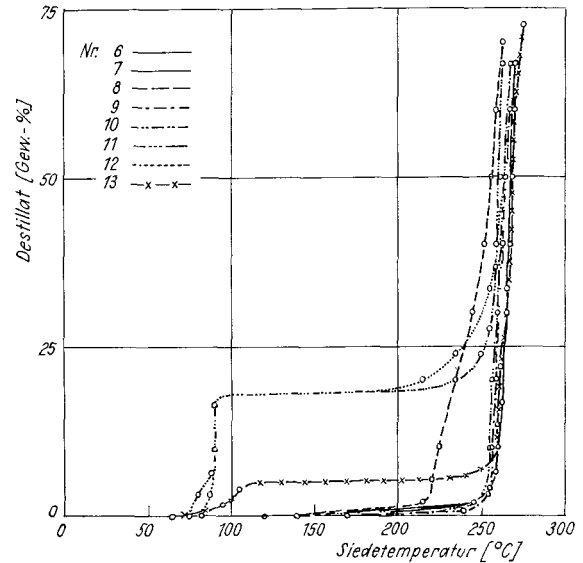


Bild 2
Siedediagramm: Chlornaphthaline

Um einen Überblick über die möglichen Verdunstungsverluste zu gewinnen, wurden die Holzschutzmittel außerdem destilliert, und die Destillationskurven in Diagramme eingetragen. Die Bilder 1—3 zeigen den Siedeverlauf der 25 ausgewählten Holzschutzmittel bis zu einer Temperatur von 270°—280°C. Für die Siede-

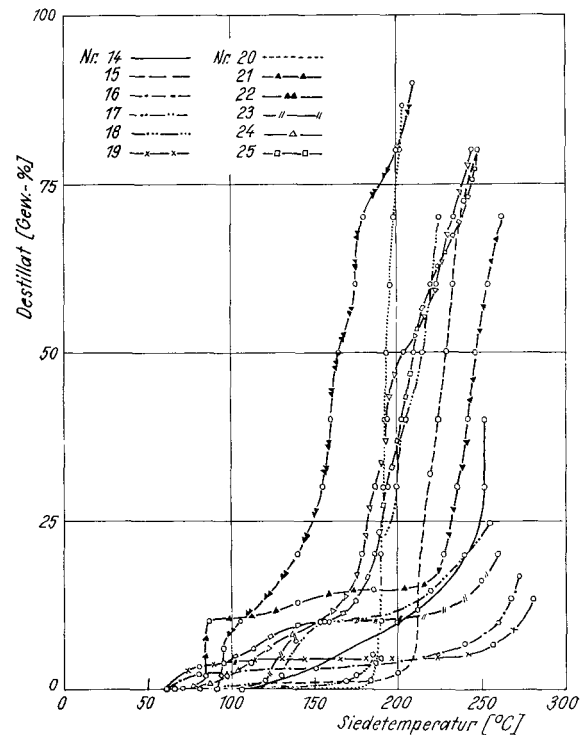


Bild 3
Siedediagramm: Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische

analyse wurden jeweils 500 g des Schutzmittels eingesetzt und in einer normalen Destillationsapparatur über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Aus den Bildern 1—3 wird ersichtlich, daß auch die Holzschutzmittel einer Gruppe in ihrer Zusammensetzung nicht gleich sind. Dies wird besonders bei den

Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen (Bild 3) deutlich, die aus verschiedenen Wirkstoffen unter Verwendung jeweils anderer Lösungsmittel hergestellt werden. Aber auch die Chlornaphthalinpräparate (Bild 2) enthalten teilweise in geringen Mengen niedrigsiedende Anteile.

Bei den Teerölen liegt mit einer Ausnahme der Gehalt an Bestandteilen mit einem Siedebereich über 220 °C zwischen 95 und 98 Gew.-%.

Ein Vergleich der Siedediagramme der verschiedenen Schutzmitteltypen mit den physikalischen Kennwerten der Tafel 1 zeigt, daß eine Einordnung eines unbekanntes Holzschutzmittels in eine der drei Gruppen und teilweise auch eine Identifizierung durch Messung der Dichte und der Brechungszahl möglich ist. Die folgende Tafel 2 gibt die Bereiche für Dichte und Brechungsindex an.

Tafel 2
Dichte und Brechungsindex der Holzschutzmittelgruppen

Gruppe	Dichte [g/ml]	Brechungsindex n_D^{20}	Abweichungen Schutzmittel Nr.
Teerölpräparate	1,00—1,05	> 1,6000	4
Chlornaphthaline	1,20—1,30	> 1,6000	8, 12
Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische	0,80—1,00	1,4500—1,5600	21

Die abweichenden Werte der Holzschutzmittel Nr. 4, 8, 12 und 21 sind durch die Zusammensetzung dieser Mittel zu erklären. So enthält z. B. das Präparat Nr. 4 etwa 10 Gew.-% an unterhalb 220 °C siedenden Bestandteilen gegenüber maximal 5 Gew.-% bei den übrigen Teerölpräparaten. Dementsprechend liegt der Brechungsindex niedriger. Das Mittel Nr. 21 kann — wie in Tafel 1 bereits angedeutet — nicht als reines Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch angesehen werden, da es größere Mengen Chlornaphthalin enthält. Es nimmt daher eine Mittelstellung zwischen den beiden Schutzmitteltypen der Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische und der Chlornaphthaline ein, was sich in den physikalischen Kennwerten zeigt. Gleiches gilt für das Präparat 8 und in etwa auch für Nr. 12.

3.1.1. Identifizierung von Holzschutzmittelproben

Um die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Identifizierung ölicher Holzschutzmittel zu untersuchen, wurden in zahlreichen Betrieben insgesamt zweiunddreißig Proben bekannter Holzschutzmittel von 50—100 ml entnommen, deren Dichte und Brechungsindex bestimmt und mit den vorhandenen Originalproben verglichen. Die Ergebnisse dieser Vergleichsuntersuchung sind in Tafel 3 aufgeführt. In allen Fällen ist es gelungen, die entnommenen Proben so weit zu charakterisieren, daß eine Einordnung in eine bestimmte Schutzmittelgruppe möglich ist. Darüber hinaus konnten Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische exakt identifiziert werden, da die Schwankungen der physikalischen Kennwerte gering sind. Die etwas größeren Differenzen bei den Teeröl- und Chlornaphthalinpräparaten sind durch das Herstellungsverfahren zu erklären, da diese Präparate im Gegensatz zu den Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen nicht ausschließlich durch Dosierung der einzelnen Komponenten zusammengestellt werden. Eine eindeutige Zuordnung zu einer Gruppe ist jedoch in jedem Falle möglich. Zweifelsfälle können bei Holzschutzmitteln auftreten, die eine Zwischenstellung einnehmen, wie z. B. die Präparate 8 und 21. In derartigen Fällen können andere — im Rahmen dieser Arbeit untersuchte oder entwickelte — chemische Analyseverfahren eingesetzt werden.

3.1.2. Ergebnisse

Die ölichen Holzschutzmittel wurden nach ihrer chemischen Zusammensetzung in die Schutzmittelgruppen eingeordnet. Präparate, deren Charakter unbekannt war, wurden mit Hilfe einer Siedeanalyse, der Dichte und Brechungszahl bestimmten Schutzmitteltypen zugeordnet. Insgesamt fünfundzwanzig Handelspräparate wurden als typische Vertreter der drei Schutzmittelgruppen für die vorgesehenen Untersuchungen ausgewählt.

Die Einordnung der ölichen Holzschutzmittel mit Hilfe von Dichte und Brechungsindex führte zu einem Verfahren zur Identifizierung ölicher Holzschutzmittel. Es wurden insgesamt zweiunddreißig Proben aus verarbeitenden Betrieben in Vergleichsuntersuchungen einbezogen und die Eignung der Methode

erprobt. Die Proben konnten in allen Fällen einer Schutzmittelgruppe zugeordnet werden. Eine exakte Identifizierung gelang bei zahlreichen Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen.

Tafel 3
Identifizierung ölicher Holzschutzmittel durch Messung von Dichte und Brechungsindex

Mittel	Art des Mittels	Prüfprädikate	Dichte [g/ml]		Brechungsindex n_D^{20}	
			des untersuchten Holzschutzmittels	der entnommenen Proben	des untersuchten Holzschutzmittels	der entnommenen Proben
3	T	P Iv	1,03	1,05	1,6186	1,6244
4	T	P Iv Ib	1,01	1,05	1,5792	1,6209
—	T	P Iv Ib	—	1,06	—	1,6000
—	T	P Iv	—	1,04	—	1,6008
				1,05		1,6021
				1,07*)		1,6327*)
—	T	P Iv	—	1,04	—	1,5847
8	C(LW)	P Iv	1,05	1,06	1,5523	1,5523
9	C	P Iv	1,26	1,23	1,6341	1,6318
14	LW	P Iv	0,93	0,93	1,5463	1,5257
15	LW	P Iv	1,00	1,00	1,5576	1,5556
				1,01		1,5575
				1,00		1,5539
17	LW	P Iv	0,91	0,93	1,4935	1,4960
18	LW	P Iv Ib	0,83	0,86	1,4670	1,4610
20	LW	P Iv Ib	0,83	0,83	1,4503	1,4492
				0,83		1,4517
				0,83		1,4510
				0,84		1,4514
				0,84		1,4582
				0,84		1,4515
21	LW(C)	P Iv Ib	1,17	1,16	1,6037	1,5997
				1,17		1,6020
23	LW	P Iv Ib	0,94	0,95	1,4919	1,4913
				0,97		1,4982
				0,96		1,4980
24	LW	P Iv Ib	0,89	0,87	1,4700	1,4610
25	LW	P Iv Ib	0,90	0,88	1,4660	1,4602
				0,92		1,4702
—	LW	P Iv Ib	—	0,88	—	1,4723
				0,89		1,4737
				0,90		1,4762

*) mit Farbstoff-Zusatz

3.2. Untersuchung des Verdunstungsverhaltens

Die Kenntnis der Verdunstungsverluste ölicher Holzschutzmittel ist Voraussetzung für eine nachträgliche Bestimmung der aufgebrauchten Schutzmittelmenge. Die direkte Bestimmung der verbliebenen Menge durch Wägung des Holzextraktes gestattet nach R. L i n k e (72) unter Berücksichtigung der Verdunstungsverluste die annähernde Angabe der aufgebrauchten Schutzmittelmenge. Die Unsicherheit dieses Verfahrens liegt jedoch darin, daß die Menge der extrahierten Harzanteile kaum durch eine Vergleichsextraktion ermittelt werden kann. Wie bereits erwähnt, ist außerdem ein Gewichtsverlust nicht bei allen Holzschutzmitteln einem Verlust an Wirksamkeit gleichzusetzen, Teeröl- und Chlornaphthalinpräparate verlieren durch Verdunstung insektizide und fungizide Bestandteile. Durch Zusatz von Wirkstoffen ist jedoch auch hier dafür gesorgt, daß eine vorbeugende Wirksamkeit über lange Zeit hinaus gesichert ist. Versuchsreihen von Herstellerfirmen über mehrere Jahrzehnte haben Aufschlüsse über die Dauerwirkung erbracht. Auch bei Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen sind nach dem Verdunsten der Lösungsmittelkomponente Verluste durch Verdampfung der Wirkstoffe zu erwarten. Es wurde bereits erwähnt, daß auch die Wirkstoffe bei gegebener Temperatur unterschiedliche Dampfdrucke und dadurch bedingte Verdunstungsverluste aufweisen. Um Anhalts-

punkte für die zu erwartenden mengenmäßigen Verluste zu gewinnen, wurden Versuche zur Bestimmung des Gewichtsverlustes öliger Holzschutzmittel bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen vorgesehen.

Da Fichte gegenüber allen anderen Bauhölzern in Norddeutschland im Vordergrund steht, wurde dieses Holz für die Lagerungsversuche ausgewählt. Es standen sägerauhe Bretter mit einer Breite von 160 mm und einer Dicke von 18 mm zur Verfügung. Bei der Auswahl der Bretter wurde auf gleichmäßige Beschaffenheit hinsichtlich Jahrringabsatz und Astfreiheit Wert gelegt. Die Holzproben wurden so zugeschnitten, daß mit ausreichender Genauigkeit eine Oberfläche von 570 cm² entstand, wobei die Stirnflächen unberücksichtigt blieben.

Diese Flächen wurden mit einem Kunstharzkleber verschlossen, da die Eindringtiefe öliger Holzschutzmittel an den Stirnseiten wesentlich größer ist. Dementsprechend sind an diesen Flächen geringere Verdunstungsverluste zu erwarten als an den übrigen Seiten der Proben, so daß die Meßergebnisse hiervon beeinflusst würden.

Neben der Fichte besitzt in erster Linie die Kiefer eine Bedeutung als Bauholz. In zahlreichen Untersuchungen ist nachgewiesen worden, daß salzartige wie ölige Holzschutzmittel in Kiefernholz tiefer eindringen als in Fichtenholz. Es kann daher angenommen werden, daß die Verdunstungsverluste in der Praxis bei Kiefernholz geringer sind, als sie bei den hier gemessenen Lagerungsverlusten in der Versuchsreihe III für Fichte ermittelt wurden.

3.2.1. Versuchsanordnung

Die für die einzelnen Versuchsreihen vorgesehenen Holzproben wurden zunächst über mehrere Wochen unbehandelt unter den vorgesehenen klimatischen Bedingungen gelagert. Dadurch wurden größere Gewichtsschwankungen — bedingt durch den Einfluß wechselnder Lagerungsbedingungen — nach der chemischen Behandlung vermieden.

Zum Zeitpunkt der chemischen Behandlung besaßen die Hölzer folgende Feuchtigkeit:

Versuchsreihe I (20 °C/65 % rel. Luftfeuchte): 11,5—12 %/o,

Versuchsreihe II (12 °C im Mittel, 90 % rel. Luftfeuchte): 19—20 %/o,

Versuchsreihe III (Barackendach): 13—14 %/o.

Die Holzfeuchtigkeit wurde mit dem bekannten Siemens-Gerät durch Messung des elektrischen Widerstandes ermittelt.

Die vorbereiteten Holzproben wurden dann von Hand zweimal im zeitlichen Abstand von einem Tag satt gestrichen. Die aufgenommene Schutzmittelmenge ergab sich aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Streichen.

Tropfverluste nach der Behandlung konnten dadurch weitgehend vermieden werden, daß die an einem Gestell hängenden Brettabschnitte während der ersten Stunde mehrmals um 180 ° gedreht wurden.

Die durch Streichen aufgenommenen Schutzmittelmengen lagen in allen drei Versuchsreihen etwa gleich. Ein Einfluß der vorhandenen Holzfeuchtigkeit konnte nicht festgestellt werden. Diese Beobachtung entspricht früheren Angaben, wonach erst oberhalb des Fasersättigungspunktes die aufgenommene Schutzmittelmenge von der Holzfeuchtigkeit beeinflusst wird.

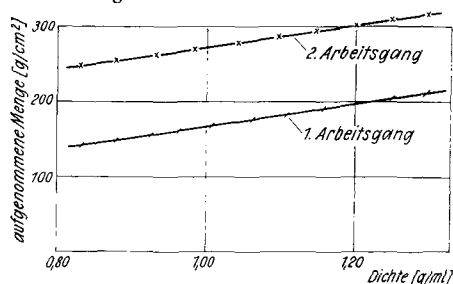


Bild 4

Aufgenommene Schutzmittelmenge in Abhängigkeit von der Dichte der Holzschutzmittel

Bild 4 gibt einen Überblick über die Auftragsmengen während der beiden Arbeitsgänge. Die Schutzmittelmenge, die im ersten Arbeitsgang aufgenommen wurde, steigt mit zunehmender Dichte der Holzschutzmittel an. Die Umrechnung auf das Volumen

ergibt, daß im Mittel gleiche Volumina von etwa 160—180 cm³/m² aufgenommen wurden. Im zweiten Arbeitsgang ist eine Abhängigkeit der Menge von der Dichte nicht mehr festzustellen. Die Gerade verläuft parallel zu der Kurve des ersten Arbeitsganges. Der Abstand entspricht einer aufgetragenen Menge von 105 g im zweiten Arbeitsgang. Dabei schwanken die gemessenen Einzelwerte mit wenigen Ausnahmen um nicht mehr als ±15 %.

Das unterschiedliche Verhalten des Holzes hinsichtlich der Flüssigkeitsaufnahme während des ersten und zweiten Arbeitsganges ist demnach auf den Einfluß des Holzschutzmittels zurückzuführen. Es entsteht durch die erste Behandlung eine hydrophobe Imprägnierung, die die Saugfähigkeit des behandelten Holzes praktisch beseitigt. Im zweiten Arbeitsgang scheint die Flüssigkeitsaufnahme daher ein reiner Adsorptionsvorgang an der Oberfläche zu sein, der zur Aufnahme stets gleicher Gewichtsteile führt.

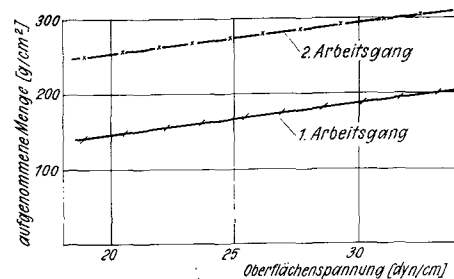


Bild 5

Aufgenommene Schutzmittelmenge in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Holzschutzmittel

Im gleichen Sinne ist die aufgenommene Schutzmittelmenge von der Oberflächenspannung des Holzschutzmittels abhängig. Bild 5 zeigt, daß die Menge mit zunehmender Oberflächenspannung ebenfalls ansteigt. Die Abweichungen der einzelnen Meßwerte von der ermittelten Geraden sind hier jedoch größer als in Bild 4, so daß demnach der Einfluß der Oberflächenspannung gegenüber dem der Dichte zurücktritt. Da die beiden Geraden in Bild 5 wiederum parallel verlaufen, wird die bereits erwähnte Annahme eines Adsorptionsvorganges bei der zweiten Behandlung unterstrichen.

Während der Lagerung der behandelten Holzproben unter den genannten äußeren Bedingungen wurden in zunehmendem zeitlichen Abstand deren Gewicht und Feuchtigkeit gemessen. Gleichzeitig wurden mit Hilfe von Thermo-Hydrographen Temperatur und Feuchtigkeit der Luft fortlaufend registriert.

In der Versuchsreihe I konnte das Klima mit Hilfe eines Klimagerätes praktisch konstant gehalten werden. Die ständige Luftumwälzung ließ jedoch erwarten, daß die Verdunstungsverluste höher als normal liegen würden.

In der Versuchsreihe II wurde die Feuchtigkeit in einem kleinen abgeschlossenen Raum dadurch erhöht, daß offene Wassergefäße aufgestellt wurden. Die relative Feuchtigkeit lag zwischen 87 und 95 %/o, im Mittel bei etwa 90 %/o. Die Temperatur wurde hier nicht konstant gehalten, sie fiel im Laufe von etwa drei Monaten unter dem Einfluß der Witterung von zunächst 18 °C stetig auf 4 °C ab. Danach stieg sie bis zum Ende der Versuche ebenfalls stetig wieder auf 12 °C an.

Die Proben der Versuchsreihe III waren unter dem Dach einer Holzbaracke einem ständigen Klimawechsel unterworfen, der mit den äußeren Bedingungen eines Dachbodens vergleichbar ist. Die mittleren Tagestemperaturen schwankten zwischen 17 ° und 0 °C, die relative Luftfeuchtigkeit betrug 80 ± 10 %/o.

Die zu erwartenden Verlustkurven gleichen in ihrem zeitlichen Verlauf einer e-Funktion. Es wurde daher in zeitlichen Abständen entsprechend einer geometrischen Reihe gemessen. Insgesamt wurden an jeder Probe bis zum 200. Tag nach der zweiten Behandlung zwanzig Meßwerte ermittelt.

Für die nachträgliche Bestimmung der aufgetragenen Schutzmittelmenge kommt im Rahmen einer Güteüberwachung lediglich der Zeitraum nach etwa vierzig Tagen in Betracht, so daß in der vorliegenden Arbeit in erster Linie dieser Bereich interessiert. Der anfängliche Verlauf der Kurven dürfte insofern kaum reproduzierbar sein, als sich bereits geringe äußere Einflüsse, wie sie z. B. während der Messungen auftreten, auf die Verdunstungsgeschwindigkeit auswirken können. Beobachtungen dieser Art wurden mehrfach gemacht.

3.2.2. Bestimmung der Lagerungsverluste

Die gelagerten Holzproben wurden in den angegebenen zeitlichen Abständen gewogen. Gleichzeitig wurde der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Unter Berücksichtigung der durch Feuchtigkeitsschwankungen bedingten Gewichtsänderung ergeben sich die Gewichtsverluste, die auf eine Verdunstung der Holzschutzmittel zurückzuführen sind. In den Bildern 6—19 sind die Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Lagerungszeit graphisch dargestellt. Für die Gruppen der Teeröl- und Chlornaphthalinpräparate wurden die Kurven jeweils in ein Diagramm eingetragen, da diese Präparate in ihren Hauptbestandteilen untereinander weitgehend gleich sind. Für die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische wurden die drei Verlustkurven der Versuchsreihen I, II und III jeweils in ein Diagramm eingetragen, da der beträchtliche Unterschied in der Zusammensetzung dieser Präparate keinen Vergleich der Mittel untereinander zuläßt.

Zum Verlauf der Verlustkurven ist zu sagen, daß bei allen Mitteln die größten Verluste in der Versuchsreihe I aufgetreten sind. Die ständige — wenn auch schwache — Luftumwälzung hat zu Verlusten geführt, die vermutlich beträchtlich über den Werten liegen, die für ruhende Luft zu erwarten wären. Da die Proben dieser Versuchsreihe für weitere Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung vorgesehen waren, sind die ermittelten Verlustkurven jedoch von Wichtigkeit.

Die Verluste der Versuchsreihe II liegen bei den Teeröl- und Chlornaphthalinpräparaten beträchtlich unter den Werten der Versuchsreihe I. Die äußeren Bedingungen haben offensichtlich zu einer gehemmten Verdunstung geführt, die auch bei den Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen durchweg zu erkennen ist.

Die Kurven der Versuchsreihe III liegen mit wenigen Ausnahmen nach einer Lagerungszeit von mehreren Wochen zwischen den Werten der beiden anderen Reihen. Nach Ansicht des Verfassers dürften die Ergebnisse dieser Reihe III weitgehend den Verhältnissen in der Praxis entsprechen.

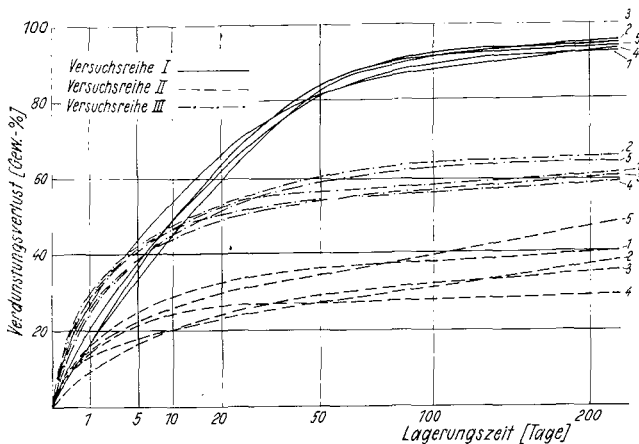


Bild 6

Verdunstungsverluste der Teerölpräparate bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen. Nr. 1—5

Ein Vergleich des Verdunstungsverhaltens der Teerölpräparate (Bild 6) zeigt, daß diese Mittel sich unter vorgegebenen Bedingungen weitgehend gleichartig verhalten. Es ergeben sich für die drei Versuchsreihen Kurvenscharen, die als charakteristisch zu bezeichnen sind. Es werden in der Versuchsreihe III Endwerte erreicht, die für eine quantitative Auswertung geeignet erscheinen. Die Kurven der Versuchsreihe II steigen auch nach 200 Tagen teilweise noch stetig an. Diese Erscheinung ist in der gehemmten Verdunstung unter den gegebenen Lagerungsbedingungen begründet. Die gleiche, jedoch weniger ausgeprägte Tendenz der Kurve der Versuchsreihe I ist durch die erwähnte ständige Luftumwälzung bedingt.

Innerhalb dieser Gruppe der Teerölpräparate bestehen nur geringe Unterschiede hinsichtlich des Verdunstungsverhaltens. Sie äußern sich in den einzelnen Verlustkurven innerhalb einer Kurvenschar. Die Ursache für diese Unterschiede dürfte darin liegen, daß den Handelspräparaten in geringen Mengen verdunstungshemmende Substanzen zugefügt werden, deren Art und Menge von den Herstellerfirmen jedoch nicht bekanntgegeben werden. Daneben ist zu erkennen, daß das Präparat Nr. 4 erhöhte Anfangsverluste aufweist. Die Siedekurve dieses Präparates zeigt, daß etwa 10% unter 220 °C sieden, gegenüber maximal 5%

bei den übrigen Teerölen. Damit erklärt es sich, daß die Verdunstungskurve des Präparates Nr. 4 zunächst an der oberen Seite der jeweiligen Kurvenschar verläuft.

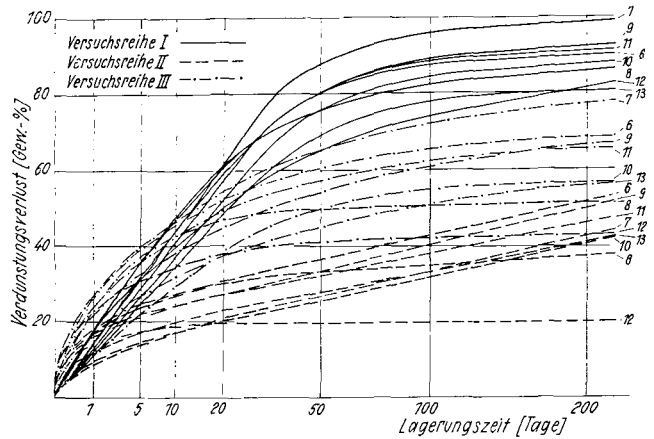


Bild 7

Verdunstungsverluste der Chlornaphthalinpräparate bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen. Nr. 6—13

Das Verdunstungsverhalten der Chlornaphthalinpräparate (Bild 7) zeigt, daß auch die Kurven dieser Holzschutzmittel einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Alle Präparate dieser Gruppe enthalten als Hauptbestandteil Monochlornaphthalin, dessen Siedepunkt bei 259 °C liegt. Es bestehen jedoch Unterschiede darin, daß die einzelnen Präparate eine unterschiedliche Reinheit aufweisen. So handelt es sich z. B. bei den Mitteln Nr. 7 und 9 um helle, nahezu farblose Präparate, die aus einem gereinigten Produkt bestehen. Demgegenüber bestehen andere Präparate nur aus einem sehr rohen, dunklen Produkt. Die Unterschiede innerhalb dieser Gruppe dürften sich daraus erklären.

Wie bereits bei den Teerölpräparaten erläutert und begründet wurde, weisen die Proben der Versuchsreihe I die größten Verdunstungsverluste auf. Charakteristisch erscheinen die Kurven der Versuchsreihe III, deren Endwerte für eine quantitative Analyse innerhalb bestimmter Bereiche geeignet sind. Die gehemmte Verdunstung in der Versuchsreihe II ist an den Verlustkurven zu erkennen. Die Kurven steigen vom zwanzigsten Tage an durchweg linear an, was auf eine stetige gehemmte Verdunstung des Hauptbestandteils Monochlornaphthalin zurückgeführt werden kann. Eine Ausnahme bildet hier jedoch das Präparat 12, das seinem Siedediagramm entsprechend zunächst etwa 20% leichtflüchtige Bestandteile verliert, dann jedoch keinen nennenswerten Gewichtsverlust mehr aufweist. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht geklärt werden, da die genaue Zusammensetzung des Schutzmittels nicht bekannt ist. Da das Mittel in den Versuchsreihen I und III ähnliches Verhalten zeigt, ist ein größerer Gehalt an verdunstungshemmenden Zusätzen anzunehmen.

Für die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische waren von vornherein keine vergleichbaren Verlustkurven zu erwarten. Die Diagramme wurden daher für jedes einzelne Mittel getrennt in den Bildern 8 bis 19 zusammengestellt. Es wurde bereits mehrfach erwähnt, daß in den Präparaten dieser Gruppe zahlreiche Wirkstoffe mit verschiedenen Lösungsmitteln — häufig

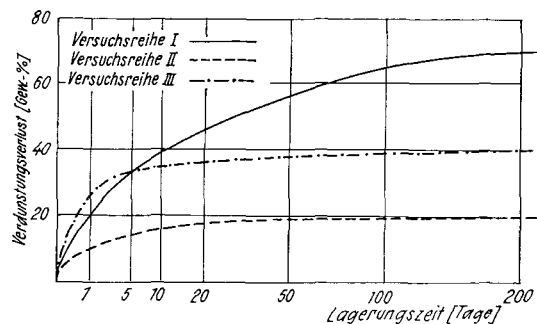


Bild 8

Verdunstungsverluste des Präparates 14 (Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch) bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

Mineralölfractionen — in wechselnder Zusammenstellung vorliegen. Hinzu kommen verdunstungshemmende Zusätze und bei weniger polaren Lösungsmitteln Netzmittel, die die Schutzmittelaufnahme durch das Holz verbessern sollen.

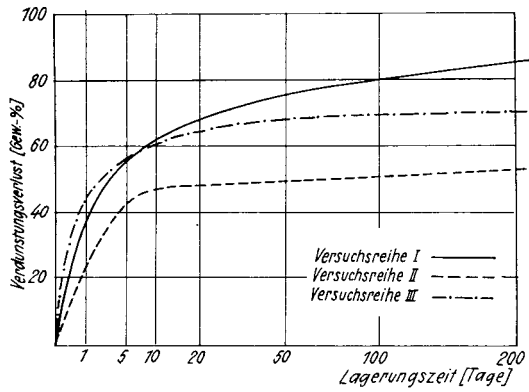


Bild 9
Verdunstungsverluste des Präparates 15
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

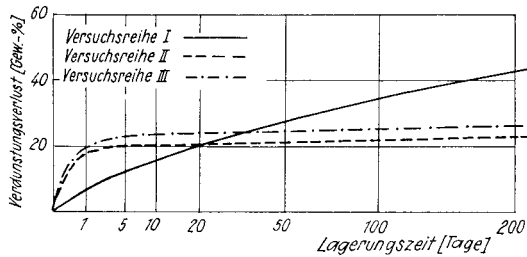


Bild 10
Verdunstungsverluste des Präparates 16
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

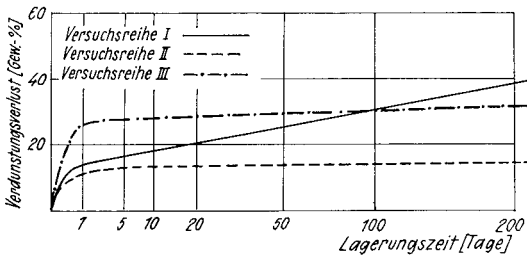


Bild 11
Verdunstungsverluste des Präparates 17
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

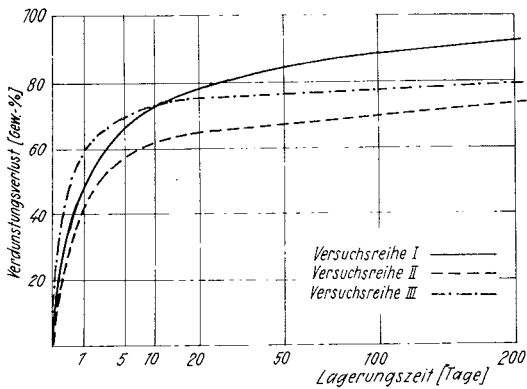


Bild 12
Verdunstungsverluste des Präparates 18
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

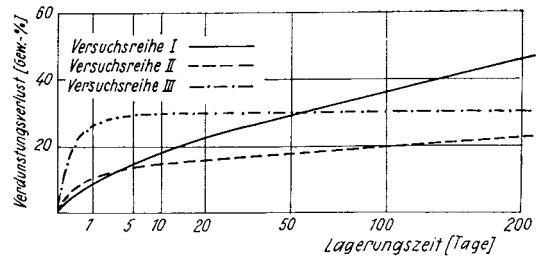


Bild 13
Verdunstungsverluste des Präparates 19
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

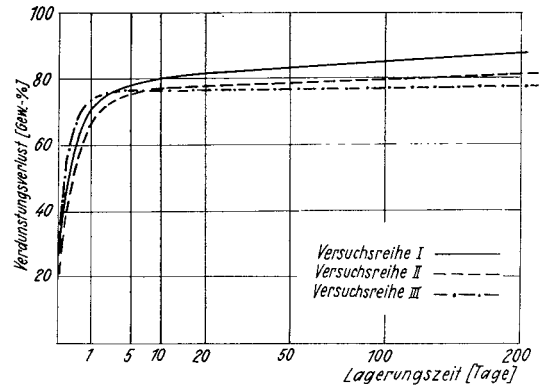


Bild 14
Verdunstungsverluste des Präparates 20
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

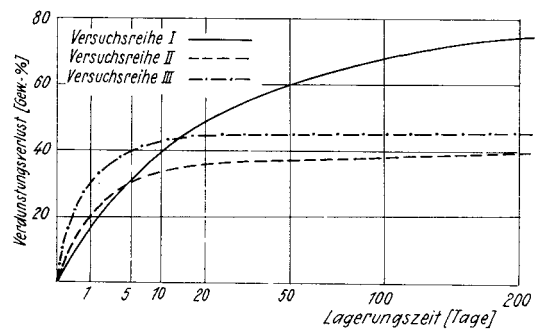


Bild 15
Verdunstungsverluste des Präparates 21
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

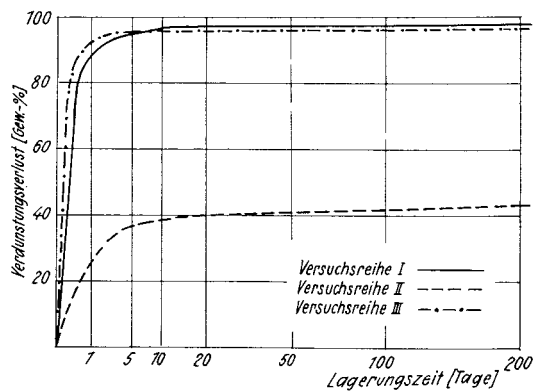


Bild 16
Verdunstungsverluste des Präparates 22
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

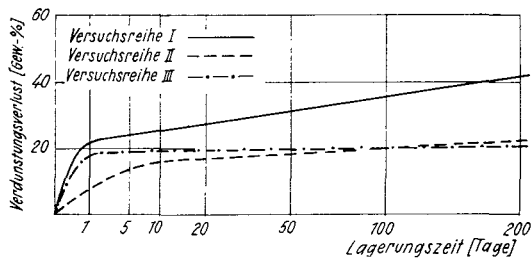


Bild 17

Verdunstungsverluste des Präparates 23
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

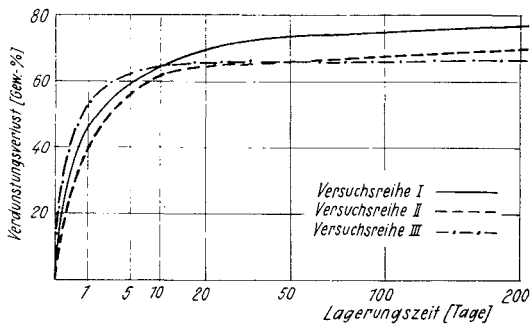


Bild 18

Verdunstungsverluste des Präparates 24
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

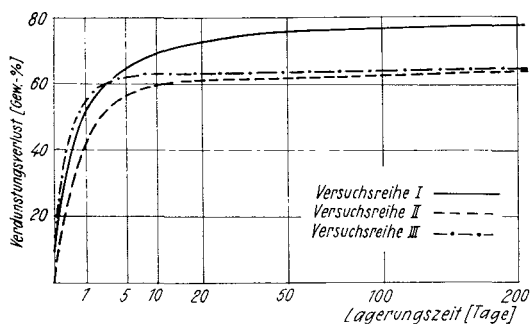


Bild 19

Verdunstungsverluste des Präparates 25
(Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch)
bei Lagerung unter verschiedenen klimatischen Bedingungen

Das Siedediagramm (Bild 3) dieser Mittel läßt erhebliche Unterschiede der jeweiligen Lösungsmittel erkennen. Der steile Anstieg einiger Siedekurven läßt darauf schließen, daß die betr. Schutzmittel (z. B. Nr. 20) ein verhältnismäßig reines Lösungsmittel enthalten. Demgegenüber stehen andere Mittel, deren Lösungsmittel über einen größeren Temperaturbereich siedend. Es konnte für das Mittel 22 ein Siedebereich zwischen 90 ° und 210 °C festgestellt werden. Das Lösungsmittel wurde als Benzinfraktion identifiziert.

Dem jeweiligen Siedediagramm entsprechend liegen die Verdunstungsverluste verschieden hoch. Ein Vergleich der Siede- und Verlustkurven zeigt, daß die Gewichtsverluste mit steigendem Siedebereich des Lösungsmittels abnehmen. Dementsprechend liegen die Verluste bei den Präparaten 22 und 20 am höchsten, während die Mittel 16, 19 und 23 die geringsten Gewichtsabnahmen aufweisen. Da der Gehalt an Wirkstoffen in dieser Gruppe von Schutzmitteln — soweit hier erkennbar — 10 % kaum überschreitet, ist der Verdunstungsverlust nicht einem Verlust an Wirksamkeit gleichzusetzen. Eine Ausnahme bildet hier das Präparat 21, das in seiner Zusammensetzung zwischen einem Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisch und einem Chlornaphthalinpräparat steht. Dieser Charakter wurde bereits in der Übersicht (Tafel 1) angedeutet. In seinem Verdunstungsverhalten entspricht dieses Präparat den Mitteln der Chlornaphthalinreihe, die naturgemäß durch Verdunstung oder Zersetzung von Monochlornaphthalin auch an Wirksamkeit verlieren.

Der niedrige Siedebereich einiger Lösungsmittel wird sich jedoch insofern auswirken, als bei schneller Verdunstung die Eindringtiefe des Holzschutzmittels nur sehr gering ist. Da es sich bei den gelösten Wirkstoffen nahezu ausschließlich um feste Substanzen handelt, werden diese nach der Verdunstung des Lösungsmittels durch Diffusion kaum weiter in das Innere des Holzes wandern. Die Bestimmung der Eindringtiefe an Proben nach 200tägiger Lagerung sollte Aufschluß über die erreichten Eindringtiefen geben. Es zeigte sich jedoch, daß das Jod-Schwefelsäure-Reagenz nach Bur o (63) auf mehrere Mittel dieser Schutzmittelgruppe nicht anspricht, so daß ein Vergleich der Eindringtiefen nicht möglich ist. Die Ursache für die negative Reaktion des Reagenzes liegt darin, daß nur die ölgetränkten und dadurch hydrophoben Teile des Holzes erfaßt werden. Bei einigen Mitteln geht der hydrophobe Charakter des Holzes nach der schnellen Verdunstung des Lösungsmittels innerhalb kurzer Zeit wieder verloren. Es handelt sich bei diesen Mitteln vorwiegend um solche mit einem niedrigsiedenden Lösungsmittel.

Die Verdunstungskurven der Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische liegen in den drei Versuchsreihen qualitativ im gleichen Verhältnis zueinander. Die klimatischen Bedingungen wirken sich jedoch auf die Verdunstung der einzelnen Mittel unterschiedlich aus, da die Lösungsmittel sich in ihren Siedekurven stark unterscheiden. Als charakteristisch und der Praxis am nächsten liegend sind auch in dieser Schutzmittelgruppe die Kurven der Versuchsreihe III anzusehen.

Der quantitative Nachweis von Holzschutzmitteln nach der Verarbeitung beruht darauf, daß charakteristische Komponenten analytisch erfaßt und die aufgeführten Mengen dann unter Berücksichtigung der Verdunstungsverluste berechnet werden. Dieses Verfahren führt nur dann zu gesicherten Werten, wenn die Bestimmung zu einem Zeitpunkt vorgenommen wird, an dem der Verdunstungsverlust einen Wert besitzt, der über einen gewissen Zeitraum annähernd konstant bleibt. Das bedeutet, daß eine quantitative Analyse nur in einem Bereich der Kurve sinnvoll ist, in dem diese nahezu parallel zur Abszisse verläuft. Dieser Bereich beginnt für die Teerölpräparate in der Versuchsreihe III, die hier als praxisnahe herangezogen werden soll, bei einer Lagerungszeit von etwa 40 bis 50 Tagen. Die Verdunstungsverluste liegen hier um 60 %, die Abweichungen mit etwa ± 5 % sehr niedrig. Für die Chlornaphthalinpräparate wird ein konstanter Verdunstungsverlust durchweg erst nach etwa 100 Tagen erreicht. Die Verluste schwanken unter den einzelnen Präparaten beträchtlich, sie liegen etwa zwischen 45 und 75 %. Bei einer quantitativen Auswertung ist demnach jeweils das Verdunstungsverhalten des betreffenden Mittels zu berücksichtigen. Die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische weisen in mehreren Fällen bereits nach 10 Tagen einen konstanten Verlust auf, der von den übrigen Präparaten nach 20 Tagen ebenfalls erreicht ist. Die Absolutwerte der Verdunstungsverluste schwanken naturgemäß sehr stark. Es wurden in diesem Bereich Verluste zwischen 20 und 95 % festgestellt.

Eine quantitative Auswertung vor Ablauf der genannten Fristen ist unter Berücksichtigung des jeweiligen Verdunstungsverhaltens ebenfalls möglich. Die angegebenen Verlustkurven dürften jedoch in diesen Bereichen nur schwer reproduzierbar sein, da bereits geringe klimatische Schwankungen den Verlauf der Kurven im Anfangsbereich beträchtlich beeinflussen.

3.2.3. Ergebnisse

Das Verdunstungsverhalten der öligen Holzschutzmittel wurde an behandelten Holzproben untersucht. Die Proben wurden durch Streichen mit dem Pinsel behandelt und dann unter verschiedenen klimatischen Bedingungen gelagert. Die aufgenommene Schutzmittelmenge (berechnet in g/m^2) hängt unterhalb des Fasersättigungspunktes nicht von der Holzfeuchtigkeit ab. Der Einfluß der Dichte und Oberflächenspannung konnte aus den Versuchsergebnissen erklärt und gedeutet werden. Die aufgenommene Schutzmittelmenge nimmt im ersten Arbeitsgang mit zunehmender Dichte und Oberflächenspannung zu. Im zweiten Arbeitsgang wurden bei allen Mitteln gleiche Mengen aufgenommen. Die insgesamt aufgenommene Schutzmittelmenge liegt nach zweimaligem Streichen im Mittel zwischen 250 und 320 g, wobei Einzelwerte Abweichungen bis zu etwa 30 % aufweisen.

Das Verdunstungsverhalten wurde durch Wägung der Holzproben unter Berücksichtigung der Holzfeuchtigkeit festgestellt. Die Gewichtsverluste sind in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in den Bildern 6 bis 19 dargestellt. Die Teerölpräparate zeigen in den drei Versuchsreihen jeweils gleiches Verdunstungs-

verhalten. Die Mittel auf der Basis von Monochlornaphthalin weisen auch unter gleichen Versuchsbedingungen größere Schwankungen auf, die sich aus der Zusammensetzung erklären. Bei den Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen ist ein Vergleich der einzelnen Präparate nicht mehr möglich. Das Siedediagramm dieser Mittel (Bild 3) läßt jedoch qualitative Rückschlüsse auf die zu erwartenden Verdunstungsverluste zu. Die gemessenen Verluste stimmen damit überein.

Für die einzelnen Schutzmittelgruppen lassen sich aus den Verlustdiagrammen Bereiche abgrenzen, in denen der Gesamtverlust einen nahezu konstanten Wert besitzt. In diesen Bereichen erscheint eine quantitative Analyse insofern möglich, als nennenswerte Fehler bei der Auswertung durch die Verdunstungsverluste nicht eintreten können. Dies gilt insbesondere für die Teeröl- und Chlornaphthalinpräparate, die mit Beginn der Verdunstung bereits fungizid und insektizid wirksame Anteile verlieren.

3.3. Bestimmung durch Elementaranalyse

Durch Elementaranalyse und Bestimmung sog. funktioneller Gruppen ist es insbesondere auf dem Gebiete der Brennstoffchemie gelungen, die Veränderungen der chemischen Struktur einer organischen Substanz zu verfolgen (75—78). Analytisch leicht bestimmbare Elemente wie Chlor (78) und Schwefel (133) wurden, ebenso wie funktionelle Gruppen (75), (76), (78), zur Aufstellung von Bilanzen verwendet.

Für die qualitative und quantitative Bestimmung ölicher Holzschutzmittel können funktionelle Gruppen nicht herangezogen werden. Das Holz selbst wie auch alle Extrakte enthalten Substanzen, die durch ihren Gehalt an funktionellen Gruppen alle Analysenergebnisse beeinflussen würden. Die Bestimmung des Chlors erscheint insofern sinnvoll, als die öligen Holzschutzmittel durchweg organisch gebundenes Chlor enthalten. Hier ist in erster Linie die Gruppe der Chlornaphthalinpräparate zu nennen, deren Chlorgehalte in der Größenordnung von 30 % liegen. In Form von chlorhaltigen Wirkstoffen enthalten jedoch auch die Teerölpräparate und die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische Chlor, dessen Menge naturgemäß sehr unterschiedlich ist. Für die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische besteht weiterhin die Möglichkeit, daß das Lösungsmittel Chlor enthält.

Für die Chlornaphthalinpräparate ist daher zu erwarten, daß unmittelbar nach der Verarbeitung ein Chlorverlust auftritt, der mit dem Gesamt-Gewichtsverlust nahezu parallel verläuft. Demgegenüber ist bei den Teerölpräparaten anzunehmen, daß der Gehalt an Wirkstoffen zunächst erhalten bleibt. Das gleiche gilt für die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische, sofern nicht ein chlorhaltiges Lösungsmittel vorliegt. Im Laufe der Lagerung treten jedoch auch für die Wirkstoffe Verdunstungsverluste ein, wobei sich die einzelnen Substanzen unterschiedlich verhalten. Durch biologische Versuche konnte die Dauerwirkung fungizider und insektizider Wirkstoffe studiert werden (11), (14).

Ziel der vorgesehenen Halogenbestimmung soll sein, die öligen Holzschutzmittel nach der Verarbeitung qualitativ und quantitativ zu erfassen. Der geringe Chlorgehalt einiger Mittel ließ jedoch erwarten, daß ein gesichertes Verfahren für diese Mittel nicht zu entwickeln war.

Die Methode der Chlorbestimmung wurde von R. S. R a t r a (68) bereits für die Analyse ölicher Holzschutzmittel vorgeschlagen. R a t r a schloß Holzproben nach dem Verfahren von W. S c h ö n i g e r auf (80) und bestimmte die entstandene Salzsäure titrimetrisch. Dabei erwies sich der natürliche Chlorgehalt des Holzes als störend, der für Fichte mit 0,025 % angegeben wird. Es wurde daher für die Untersuchungen eine Chlorbestimmung in Extrakten vorgesehen. Vorversuche zeigten, daß die mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Aceton, Methanol gewonnenen Extrakte des unbehandelten Holzes keine Chlorverbindungen enthalten. Durch Analyse der Extrakte kann jedoch die Schutzmittelmenge nur innerhalb gewisser Fehlergrenzen erfaßt werden, die durch unvollständige Extraktion bedingt sind. Frühere Untersuchungen von R. L i n k e (72) ergaben, daß Holzschutzmittel nach der Verarbeitung nicht mehr quantitativ aus dem Holz extrahiert werden können. Er gibt Korrekturfaktoren an, die den nicht extrahierbaren Anteil erfassen sollen. Diese Tatsache wird damit erklärt, daß die Wirkstoffe vorwiegend feste Substanzen darstellen, die zu einem geringen Teil während der Extraktion von den Zellen der Holzsubstanz zurückgehalten werden. Dementsprechend setzt sich ein analytisch festgestellter Chlorverlust aus einem kleinen, nicht extrahierbaren und dem durch Verdunstungsverlust entstandenen Hauptanteil zusammen. Die Verlustkurven der Extrakte geben daher kein Maß für die Verdunstungsverluste, sondern stellen den Gehalt an extrahierbarem Chlor dar.

Es sollte untersucht werden, inwieweit die Chlorverlustkurven für die quantitative Bestimmung der aufgetragenen Schutzmittelmengen ausgewertet werden können.

Die Extraktion des Holzschutzmittels aus dem behandelten Holz wurde mit Toluol in Anlehnung an Arbeiten von H. M a l l i s o n et al. (134) vorgenommen. Es wurden aus den imprägnierten Brettabschnitten mit Hilfe einer kleinen Kreissäge Proben in der Weise herausgeschnitten, daß sie 100 cm² behandelte Holzoberfläche enthielten. Die Proben wurden in voller Dicke von 18 mm entnommen, so daß mit Sicherheit der gesamte extrahierbare Anteil erfaßt wurde. Auf diese Weise konnten Fehler vermieden werden, wie R. L i n k e sie andeutet. Die für die Extraktion vorgesehenen Holzstückchen werden von Hand zerspannt und im Soxhlet-Gerät mit Toluol extrahiert. Vorversuche stimmen mit Beobachtungen von R. L i n k e überein (72), wonach eine vierstündige Extraktion für die quantitative Bestimmung ausreicht, während für qualitative Analysen bereits eine Extraktionszeit von einer Stunde zum sicheren Nachweis genügt. Die Extraktionsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß im Soxhlet-Gerät etwa sechs Durchläufe pro Stunde erreicht wurden. Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel zunächst unter Normaldruck und zum Schluß unter Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Extrakt wurde nicht quantitativ vom Lösungsmittel befreit, um Verluste von Bestandteilen des Holzschutzmittels zu vermeiden. Es wurde bis zu einer viskosen Konsistenz eingeeengt, wobei die von H. M a l l i s o n et al. (134) genannten Kriterien beachtet wurden.

Für die Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in den Extrakten wurde das Verfahren nach W u r z s c h m i t t (79), (135) eingesetzt. Entsprechend dem Chlorgehalt werden 60 bis 90 mg des Extraktes in einer Universal-Bombe mit Natriumperoxid aufgeschlossen. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen in Wasser gelöst, gegebenenfalls wird vorsichtig erwärmt. Nach dem

Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure wird $\frac{n}{10}$ Silbernitrat im Überschuß zugegeben. Man erhitzt kurz bis zum Sieden, kühlt die Lösung ab und titriert das überschüssige Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid und Eisen(III)chlorid als Indikator. Die berechnete Chlormenge wird auf den Gesamtextrakt und damit auf eine Fläche von 100 cm² bezogen, für die die aufgetragene Schutzmittelmenge bekannt ist.

Um typische Vertreter der drei Schutzmittelgruppen auszuwählen, wurde zunächst der Gesamtchlorgehalt aller fünf und zwanzig Holzschutzmittel, die für die Bestimmung der Verdunstungsverluste Verwendung fanden, sowie jener der beiden Modellschutzmittel A und B ermittelt. Danach wurden für die weiteren Versuche die in der folgenden Übersicht mit ihrem Chlorgehalt aufgeführten Mittel ausgewählt. Gleichzeitig wurden die Fraktionen der Siedeanalyse qualitativ auf Chlor untersucht. In der Tafel 4 sind die Temperaturen, bei denen erstmals chlorhaltige Produkte übergehen, sowie in Gewichtsprozent die Schutzmittelmengen angegeben, die bis zu dieser Temperatur destilliert sind.

Tafel 4
Angaben über den Chlorgehalt ölicher Holzschutzmittel

Lfd. Nr.	Art.	Original-Holzschutzmittel		Siedebeginn f. Cl-haltige Anteile [°C]	Destillat bis z. Siedebeginn i. Cl-haltige Anteile [Gew.-%]
		Chlorgehalt [Gew.-%]	Siedebeginn [°C]		
4	T	4,7	80	200	< 5
5	T	9,9	85	240	< 5
9	C	29,6	140	250	< 5
11	C	38,8	75	80	0
13	C	31,4	65	220	5
18	LW	6,6	70	220	60
20	LW	8,6	80	200	80
23	LW	15,8	80	130	5
A	M*)	2,7	55	—	> 90
B	M*)	2,7	55	—	> 90

*) Modellschutzmittel nach Art eines Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemisches

Aus der Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß die Teeröl- und Chlornaphthalinpräparate schon in der ersten Fraktion der Siedeanalyse chlorhaltige Anteile aufweisen. Es ist daher bei beginnender Verdunstung bereits mit einem Chlorverlust zu rech-

nen. Das gleiche gilt für das Mittel 23, das offensichtlich ein chlorhaltiges Lösungsmittel enthält. Die Mittel 18 und 20 enthalten dagegen 60 bzw. 80 Gewichts-% an chlorfreien Lösungsmitteln, die bis 220 ° bzw. 200 °C übergehen. Die Zusammensetzung der Mittel A und B ist bekannt.

3.3.1. Ausführung der Versuche

Um das Verfahren der Chlorbestimmung zunächst auf seine Eignung zu untersuchen, wurden mehrere Proben von je 2 ml der ausgewählten zehn Holzschutzmittel in offenen Schalen gelagert. Die Schalen besaßen eine einheitliche Größe mit einer Innenfläche von 10 cm². Bei einer Lagerung im Klimaraum bei 20 °C und ~ 65 % relativer Luftfeuchte wurde in kurzen Abständen der Chlorgehalt der Proben bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß nur die Präparate der Teeröl- und Chlornaphthalin-Gruppe über eine Zeit von mehreren Wochen analysiert werden konnten. Die Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische wiesen bereits nach wenigen Tagen Entmischungen und teilweise Kristallbildungen auf, die eine Beobachtung über längere Zeit hinaus nicht zuließen.

Die Ergebnisse der Chlorbestimmungen an den Teerölen und Chlornaphthalinpräparaten konnten zu Kurven ausgewertet werden, die als Verlustkurven den Verlauf einer e-Funktion besaßen. Dabei erklärt es sich durch die beschleunigte Verdunstung in offenen Schalen, daß typische Verlustkurven für die Schutzmittelgruppen nicht auftraten. Der Chlorverlust der Chlornaphthalinpräparate verlief jedoch praktisch proportional zum Gewichtsverlust. Für die Teerölpräparate zeigten die Analysenwerte z. T. beträchtliche Streuungen, die sich aus der Analysengenauigkeit ergeben. Der geringe Chlorgehalt dieser Mittel gestattet die Bestimmung nach der Methode von W u r z s c h m i t t nur mit einer Genauigkeit, die für 5 Gew.-% Chlor im Präparat bei etwa ± 10 % liegt. Bei einem niedrigeren Gehalt sinkt die Genauigkeit entsprechend ab.

Im Anschluß an diese Vorversuche wurden die Extrakte der zehn Holzschutzmittel untersucht. Die behandelten Holzproben wurden im Rahmen der Versuchsreihe I, die der Bestimmung der Verdunstungsverluste diente, im Klimaraum gelagert. In zunächst kurzen, später längeren zeitlichen Abständen wurden Proben von jeweils 100 cm² behandelter Holzoberfläche in der beschriebenen Weise extrahiert und der Chlorgehalt bestimmt. Die Größe der Proben von 100 cm² behandelter Holzoberfläche ergab sich aus folgender Berechnung:

Bei einer Schutzmittelmenge von ≈ 250 g/m² Holzoberfläche wurden ≈ 2,5 g auf 100 cm² aufgetragen. Bei einem Chlorgehalt des Original-Holzschutzmittels von etwa 5 % entspricht das einer Menge von 125 mg Chlor auf 100 cm² Oberfläche. Da gegebenenfalls Verdunstungsverluste in der Größenordnung von 90 % nachzuweisen waren, entspricht der gewählte Bereich in etwa der quantitativen Nachweisgrenze, da stets mindestens zwei Parallelversuche an einer Extraktprobe auszuführen waren. Bei einem Chlorgehalt von ≈ 25 % in den Chlornaphthalinpräparaten ist es möglich, zu kleineren Probestücken überzugehen. Im Rahmen der hier ausgeführten Untersuchungen wurde darauf jedoch verzichtet, um einheitliche Ausgangsbedingungen zu schaffen. Es handelte sich zudem nur um die drei Mittel 9, 11 und 13.

Der aus den Analysen errechnete Chlorgehalt der Extrakte wurde als relativer Chlorverlust in Prozent der Ausgangsmenge an Chlor angegeben und in Diagramme in Abhängigkeit von der

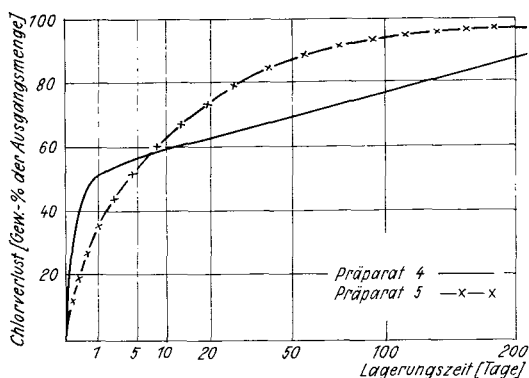


Bild 20

Chlorverluste der Teerölpräparate Nr. 4 und 5 bei Lagerung im Klimaraum (Versuchsreihe I, 20 °C/65 % r. F.)

Lagerungszeit eingetragen. Die Bilder 20 bis 23 geben die Verlustkurven wieder. Es wurde zu Beginn dieses Abschnittes bereits erläutert, daß es sich bei diesen Werten um Verluste handelt, die aus der Chlormenge im extrahierbaren Anteil berechnet wurden. Erwartungsgemäß zeigen die Bilder 20 und 22 für die Teeröle und Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische Verlustkurven, die miteinander nicht vergleichbar sind. Interessant ist der steile Anstieg des Verlustes bei dem Mittel 23, der schon früher erwähnt wurde und in der Verdunstung eines chlorhaltigen Lösungsmittels begründet ist. Es kann an Hand der Verlustkurven nicht entschieden werden, inwieweit tatsächliche Verdunstungsverluste vorliegen bzw. eine unvollständige Extraktion vorliegt. Die von R. L i n k e (72) für Teeröle ermittelte Korrektur von maximal + 7,75 % für den unlöslichen Anteil würde in den Bereich der Analysengenauigkeit fallen.

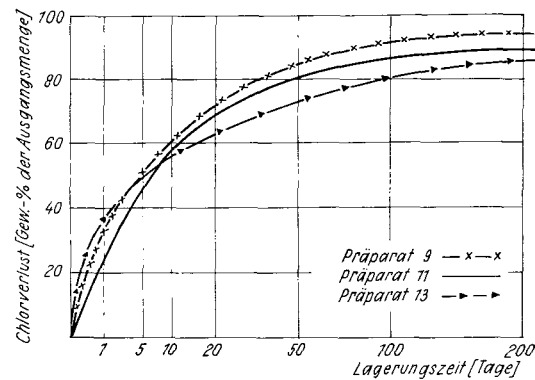


Bild 21

Chlorverluste der Chlornaphthalinpräparate Nr. 9, 11, 13 bei Lagerung im Klimaraum (Versuchsreihe I, 20 °C/65 % r. F.)

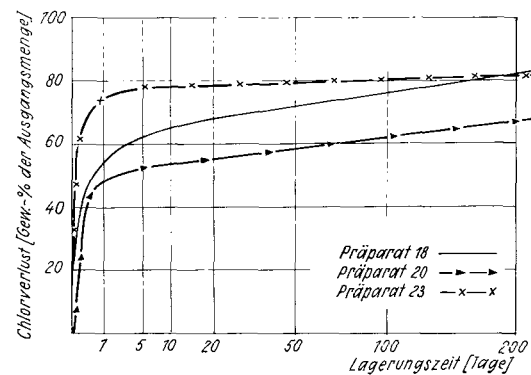


Bild 22

Chlorverluste der Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische Nr. 18, 20, 23 bei Lagerung im Klimaraum (Versuchsreihe I, 20 °C/65 % r. F.)

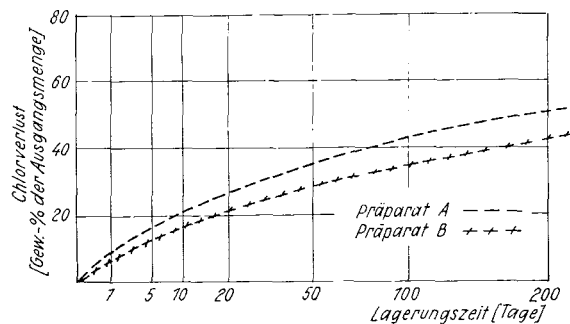


Bild 23

Chlorverluste der Modellschutzmittel A und B bei Lagerung im Klimaraum (Versuchsreihe I, 20 °C/65 % r. F.)

Im Gegensatz zu den genannten Verlustkurven zeigen die Bilder 21 und 23 für die Chlornaphthalinpräparate und die Modellschutzmittel A und B einen charakteristischen Verlauf der Kurven. Der hohe Gesamt-Chlorverlust entspricht den gewählten Lagerungsbedingungen, die in der Versuchsreihe I ebenfalls erhöhte Verluste gegenüber den anderen bewirkten.

Der Verlauf der Kurven für die Mittel A und B (Bild 23) ist für den Wirkstoff Pentachlorphenol als typisch anzusehen. Das Mittel A weist einen Ausgangs-Chlorgehalt von exakt 2,71 % auf. Dieser Chlorgehalt ist dem Gehalt an Pentachlorphenol (4 Gew.-%) und γ -Hexachlorcyclohexan (0,1 Gew.-%) zuzuschreiben. Dabei fällt der Anteil des γ -Hexachlorcyclohexan mit 0,07 % in die Analysengenauigkeit und damit nicht ins Gewicht. Die Kurve ist daher für Pentachlorphenol typisch. Die Verlustkurve des Präparates B zeigt gegenüber dem Mittel A die Wirkung des verdunstungshemmenden Zusatzes. Die Kurve entspricht in ihrem Gesamtverlauf der des Mittels A.

Die Kurven der Chlornaphthalinpräparate (Bild 21) lassen eine quantitative Auswertung sinnvoll erscheinen. Im zeitlichen Bereich zwischen 50 und 200 Tagen würde eine Eichkurve, deren Verlauf etwa der des Mittels 11 entspricht, eine quantitative Bestimmung mit einer Genauigkeit von ungefähr $\pm 5\%$ gestatten. Unter anderen klimatischen Bedingungen als den hier gewählten — etwa in der Versuchsreihe III — dürfte eine Eichkurve in dem Bereich zwischen 50 und 200 Tagen außerdem geradlinig und nahezu parallel zur Abszisse verlaufen, wodurch ein eventueller Fehler durch den Zeitpunkt der Bestimmung entfällt. In Verbindung mit einer Analysengenauigkeit von etwa 5 % für diesen Konzentrationsbereich dürfte insgesamt eine Genauigkeit von 10—12 % zu erreichen sein. Dabei wurde davon ausgegangen, daß der Chlorgehalt des Original-Holzschutzmittels konstant ist. Die Analysengenauigkeit für die Praxis ergibt sich aus den angegebenen Werten und den herstellungsbedingten Schwankungen in der Zusammensetzung, über die hier keine näheren Angaben zur Verfügung standen.

3.3.2. Ergebnisse

Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor in öligen Holzschutzmitteln wurde mit Hilfe eines Natriumperoxid-Aufschlusses nach Wurzschmitt (79) bestimmt. Der Chlorgehalt beträgt bei den Chlornaphthalinpräparaten 17—38 Gew.-%, wobei die Mehrzahl der Werte um 30 % liegt. Für Teerölpräparate wurden Chlorgehalte zwischen 1,5 und 10 %, für Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische von 6—16 % festgestellt.

Die Bestimmung des Gesamt-Chlorgehaltes kann damit als Hilfsmittel für die Identifizierung öliger Holzschutzmittel in Verbindung mit Dichte und Brechungsindex eingesetzt werden. Die Chlorbestimmung in Fraktionen einer Siedeanalyse kann dazu nähere Aufschlüsse geben.

Proben behandelter Hölzer wurden nach Lagerungszeiten bis zu 200 Tagen mit Toluol extrahiert und der Chlorgehalt bestimmt. Für diese Untersuchungen wurden insgesamt zehn Holzschutzmittel ausgewählt. In allen Extrakten konnte Chlor qualitativ nachgewiesen werden.

Der Chlorgehalt der Extrakte wurde als relativer Chlorverlust (bezogen auf die Ausgangsmenge im Holzschutzmittel) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit dargestellt (Bilder 20—23). Auf Grund der geringen Ausgangsmengen in den Teerölpräparaten und den Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen ist die Chlorbestimmung für eine quantitative Analyse dieser Mittel nicht geeignet. Für die Chlornaphthalinpräparate zeigen die Verlustkurven einen typischen Verlauf, der in Form einer Eichkurve in einem Zeitraum zwischen 50 und 200 Tagen für eine quantitative Bestimmung ausgewertet werden kann. Nach den Versuchsergebnissen im Rahmen der Versuchsreihe I ist die Bestimmung mit einer Genauigkeit von ± 10 —12 % möglich. Außerdem beeinflussen jedoch dem Umfange nach nicht bekannte Schwankungen in der Zusammensetzung der Mittel die Genauigkeit der nachträglichen Bestimmung.

Durch Untersuchung der Modellschutzmittel A und B konnten die entsprechende Verlustkurve für den Wirkstoff Pentachlorphenol und der Einfluß eines Alkydharzes als verdunstungshemmender Zusatz ermittelt werden.

3.4. Abtrennung und Nachweis typischer Wirkstoffe mit Hilfe chromatographischer und spektroskopischer Methoden

3.4.1. Chromatographische Auftrennung

Der analytische Nachweis öliger Holzschutzmittel durch quantitative Bestimmung der darin enthaltenen Wirkstoffe entspricht der für salzartige Mittel bewährten Methode. Bei der quantitativen Bestimmung der Salze wird die Fluorkomponente, also der Wirkstoff, analytisch erfaßt. Die direkte Bestimmung der Wirkstoffe bereitet bei den öligen Mitteln insofern Schwierigkeiten, als zunächst eine exakte Abtrennung aus dem Stoffgemisch des Holzschutzmittels bzw. des Holzextraktes notwendig ist. Insbe-

sondere erschien die Isolierung aus Präparaten wie Teerölen schwierig, da diese Präparate im Gegensatz zu den meisten Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen aus einer Fülle von Einzelsubstanzen bestehen, die sich außerdem häufig nur wenig unterscheiden.

Für die Trennung von Stoffgemischen hat sich die Chromatographie vielfach bewährt. Bis vor wenigen Jahren wurde für diese Zwecke nahezu ausschließlich die Papierchromatographie angewendet. Die in den letzten Jahren verbreitete Methode der Dünnschicht-Chromatographie besitzt gegenüber der Papierchromatographie entscheidende Vorteile. Es sei hier in erster Linie die Nachweisgrenze erwähnt, die bei der Dünnschicht-Chromatographie um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger liegt. Weiterhin bringen die Trennzeiten von nur 30—60 min eine erhebliche Zeitersparnis mit sich. Die kurzen Laufzeiten ermöglichen insbesondere die weitgehende Konstanthaltung der Temperatur während der Trennung und verbessern damit die Reproduzierbarkeit. Die Dünnschicht-Chromatographie hat sich dadurch in vielen Fällen als Betriebsmethode für laufende Routineuntersuchungen bewährt.

Die in den öligen Holzschutzmitteln vorliegenden Wirkstoffe sind ihrer Art und Menge nach bekannt. Neben den Grundsubstanzen der Teeröle und Chlornaphthalinpräparate wurden in erster Linie Pentachlorphenol und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) verwendet. Daneben besitzen β -Naphthol und Parathion Bedeutung, während alle übrigen bekannten Wirkstoffe in Holzschutzmitteln hier in geringerem Umfange Verwendung finden. In die Untersuchungen wurden daher die vier genannten Wirkstoffe einbezogen.

Ziel der Untersuchungen sollte es sein, die Bedingungen für eine chromatographische Abtrennung der Wirkstoffe festzulegen. Hierbei erschien es wesentlich, für die Trennung sowohl die öligen Mittel in ihrer Ausgangsform als auch in Form von Extrakten aus behandeltem Holz einzusetzen, da eine Identifizierung wie auch eine nachträgliche qualitative und quantitative Bestimmung angestrebt wurden. Als Vergleichssubstanzen wurden weiterhin die reinen Wirkstoffe in die Untersuchungen einbezogen.

Die Herstellung der Trennschichten erfolgte nach den Angaben von E. Stahl (92). Es werden jeweils ca. 30 g Kieselgel mit insgesamt 60 g dest. Wasser zu einer gleichmäßigen dünnflüssigen Masse verrieben. Das Kieselgel enthält geringe Mengen von Gips zur Verbesserung der Haftung auf den Glasplatten. Unter Verwendung eines Streichgerätes und einer Arbeitsschablone*) wird die Masse auf Glasplatten gleicher Dicke in einer Schichtdicke von 250 μ aufgetragen. Die Masse muß in einem Zeitraum von etwa 4 min nach dem Beginn des Anrührens ausgestrichen sein, da sie zu diesem Zeitpunkt bereits abbindet. Nach kurzer Vortrocknung an der Luft werden die beschichteten Platten in einem Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschließend in einem Exsikkator über Blaugel gelagert. Es wurden beschichtete Glasplatten in Größen von 200×200 mm für die Trennung mehrerer und von 200×50 mm für die Auftrennung einzelner Proben verwendet.

In Vorversuchen wurden zunächst die äußeren Bedingungen für eine chromatographische Auftrennung der Holzschutzmittel festgelegt. Der in Literaturangaben vielfach genannte seitliche Abstand der Startpunkte von 1 cm erwies sich als zu klein, da die Zonen einzelner Komponenten, die in größeren Mengen vorliegen, einander berühren oder sogar ineinander verlaufen. Es wurde für die vorgesehenen Reihenuntersuchungen daher ein seitlicher Abstand von 2,5—3 cm gewählt, so daß sechs bis sieben Proben auf einer großen Platte aufgetrennt werden konnten. Die erforderliche Laufstrecke betrug durchweg 10 cm. Die Substanzgemische wurden auf dieser Strecke bereits so weit aufgetrennt, daß die Einzelsubstanzen als Flecke sichtbar gemacht und identifiziert werden konnten. Die Laufzeit betrug in der großen Trennkammer für Platten 200×200 mm 60 bis 70 min. Dabei trat in den Randzonen der Platte der bereits von der Papierchromatographie bekannte Randeffect auf, der insbesondere die Rf-Werte in diesen Bereichen stark beeinflusste. Durch Kammerübersättigung (94) konnte eine gute Reproduzierbarkeit auch in den Randzonen der Platte erreicht werden.

Dazu wurden eine Längs- und beide Querseiten der Trennkammer mit Fließpapier belegt. Das Lösungsmittel steigt im Fließpapier bis fast an den Rand der Trennkammer, so daß eine gleichmäßige Sättigung der Trennkammer gewährleistet ist. Die Platte mit den aufgetragenen Substanzgemischen wird so in die Kammer eingestellt, daß die beschichtete Seite dem Fließpapier

*) Hergestellt von der Fa. Desaga, Heidelberg

an der Längsseite zugewandt ist. Eine eingespannte Feder am oberen Rand der Kammer hält die Platte in senkrechter Stellung. Die steigende Lösungsmittelfront kann nun durch die freie Längsseite an der Rückseite der eingestellten Platte beobachtet werden. Dieses Verfahren der Kammerübersättigung führte zu Laufzeiten von durchweg 25 bis 35 min, d. h. daß der Zeitaufwand auf die Hälfte der Zeit für eine normale Trennung gesunken war. Die gemessenen Rf-Werte lagen bei Kammerübersättigung ausnahmslos niedriger, die Reproduzierbarkeit der Rf-Werte konnte jedoch beträchtlich verbessert werden. Die Lage der Flecken nach der Entwicklung wurde weiterhin beeinflusst durch die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Kammer. Die Lösungsmittelmenge wurde daraufhin für die folgenden Versuchsreihen auf 100 ml konstant gehalten, was einer Höhe von etwa 1 cm entsprach. Der Startpunkt der Substanzen lag 1,5 cm vom unteren Rand der Platte entfernt, so daß zum Lösungsmittel zu Beginn der Trennung ein Abstand von 0,5 cm bestand.

Die abgetrennten Einzelsubstanzen wurden in der üblichen Weise durch Besprühen mit Anfärbereagenzien identifiziert. Bei Gemischen mit zahlreichen Einzelsubstanzen erwies es sich als zweckmäßig, die gesuchten Komponenten in reiner Form zum Vergleich mitlaufen zu lassen.

Für die insgesamt vier eingesetzten Wirkstoffe sind jeweils mehrere geeignete Anfärbereagenzien bekannt:

Pentachlorphenol wurde bereits von H. J. Petrowitz für Untersuchungen dieser Art eingesetzt (71), der eine Anfärbung mit Silbernitrat nach vorherigem Besprühen mit alkoholischer Kalilauge vorschlägt. Eigene Versuche zeigten, daß Pentachlorphenol durch Besprühen mit einem geeigneten Diazoniumsalz angefärbt werden kann. Obwohl der phenolische Charakter des Pentachlorphenols infolge der Chlorsubstituenten nur sehr schwach ausgeprägt ist, lag es nahe, die Anfärbung durch Kupplung mit einem Diazoniumsalz zu einem Azofarbstoff zu versuchen. Dazu erwies sich das „Echtblausalz B“ der Fa. Merck (136) als geeignet. Nach Besprühen mit einer frisch zubereiteten, 0,5 %igen wäßrigen Echtblausalzlösung wurde kurze Zeit an der

Luft getrocknet und mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge nachbehandelt. Es erscheinen klar umrissene Flecke mit schwach rötlicher Färbung, die über einen Zeitraum von 15–20 min deutlich zu erkennen ist. Gegenüber der von Petrowitz vorgeschlagenen Anfärbung erscheint das hier angegebene Verfahren wesentlich vereinfacht.

Für die Sichtbarmachung von γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) wurde das bewährte Verfahren nach Winteringham et al. (137) angewendet, das eine Anfärbung mit Monoäthanolamin erreicht. Die entstehenden grauen Flecke können durch Besprühen mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung und anschließender Bestrahlung im UV-Licht intensiviert werden (136). Dabei bilden sich braune Zonen, die über längere Zeit hinaus sichtbar bleiben.

Die Anfärbung von β -Naphthol kann nach zahlreichen Verfahren vorgenommen werden (136). Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde das erwähnte „Echtblausalz B“ verwendet, das sich mit β -Naphthol zu einem intensiv gefärbten rot-violetten Farbstoff umsetzt.

Für den Nachweis von Diäthylnitrophenylthiophosphat (Parathion) ist die Jod-Azid-Reaktion seit langem bekannt. Das Verfahren wurde von W. Awe et al. (138–140) entwickelt und erprobt. In neuerer Zeit schlugen J. Bäuml er und S. Rippstein (110) die Anfärbung mit Palladium(II)-chlorid vor, die zu grauen Flecken führt. Dieses Nachweisverfahren lehnt sich an frühere Arbeiten von O. König und W. R. Crowell (141) an, die im umgekehrten Falle schwefelhaltige Verbindungen zum Nachweis von Palladium verwenden, wobei sich gelbgefärbte Komplexe bilden. Eigene Versuche zeigten, daß die Farbe der entstehenden Flecke weitgehend von der Konzentration abhängt. In Bereichen größerer Konzentration zeigen sich intensiv gelbgefärbte Flecken, während unterhalb von etwa 20 γ graue Zonen entstehen.

In der Papierchromatographie wurde verschiedentlich die Fleckengröße zu quantitativen Aussagen herangezogen (85–88). Die Ergebnisse der Fleckengrößenmessung wurden auch in der Dünnschicht-Chromatographie bereits ausgewertet (142). Es wurde daher vorgesehen, auch die Fleckengröße für eine eventuelle quantitative Bestimmung der Wirkstoffe heranzuziehen. Vorversuche ergaben jedoch, daß die Größe der Substanzflecken von zahlreichen Faktoren abhängt, deren Konstanz Schwierigkeiten bereitet. In besonderem Maße wirken sich die aufgetragenen Volumina und Art und Menge der vorhandenen Begleit-substanzen auf die Fleckengröße aus. Daneben besitzen die Fak-

toren Bedeutung, die bereits bei der Besprechung der Rf-Werte erwähnt wurden. Die Reproduzierbarkeit der Fleckengröße erschien daher von vornherein nur innerhalb weiter Grenzen und bei exakter Konstanzhaltung aller äußeren Bedingungen gegeben.

Für die Reihenuntersuchungen wurden Lösungen der reinen Wirkstoffe in einer Konzentration von 1 γ /mm³ hergestellt. Auf große Platten wurden jeweils sechs bis sieben Proben in steigender Konzentration zwischen 1 γ und 100 γ aufgetragen. Die erste Platte wurde jeweils mit Benzol entwickelt. Nach dem Ergebnis der Trennung wurden dann Lösungsmittel stärkerer oder schwächerer Polarität eingesetzt. Diese Untersuchungen führten gleichzeitig zur Festsetzung der Nachweisgrenze, für die jeweils die Wirkstoffmenge angegeben wird, die in allen Versuchsreihen nach der Anfärbung deutlich zu erkennen war.

1. Pentachlorphenol konnte trotz zahlreicher Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen nicht vom Startpunkt getrennt werden. Bei höheren Konzentrationen trat zwar eine geringfügige Ausdehnung der Pentachlorphenol-Zone in Laufrichtung auf, die jedoch in keinem Falle 3 mm überschritt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von H. J. Petrowitz überein (71), der ebenfalls keine Abtrennung von Pentachlorphenol erreichte.

Für die Trennung von Phenolen wurde von E. Stahl (94) neben der neutralen Kieselschicht eine saure Schicht verwendet, die durch Zugabe von Säure an Stelle von Wasser in der bereits beschriebenen Weise hergestellt wird. Dazu wurde der Einsatz von

$\frac{n}{2}$ Oxalsäure vorgeschlagen. Eigene Versuche mit Oxalsäure in verschiedener Konzentration zeigten, daß für die Abtrennung von Pentachlorphenol eine schwach saure Schicht, die mit

$\frac{n}{20}$ Oxalsäure hergestellt wurde, zu den besten Ergebnissen führte. Als Elutionsmittel erschien Chloroform mit einem Gehalt von etwa 1 % Äthanol am geeignetsten. Die gemessenen Rf-Werte liegen für die reine Substanz zwischen 0,52 und 0,55. Die Laufzeit beträgt 25 bis 35 min. Als untere Nachweisgrenze ergab sich eine Menge von 5 γ Pentachlorphenol, die in allen Versuchen qualitativ nachgewiesen wurde.

2. γ -Hexachlorcyclohexan kann auf neutraler Schicht mit verschiedenen Lösungsmitteln abgetrennt werden. Das beste Ergebnis wurde mit Tetrachlorkohlenstoff erzielt. Der Rf-Wert beträgt 0,28 bis 0,31. Die Laufzeit lag nahezu konstant bei 35 min.

Da ein gleichzeitiger Nachweis von Pentachlorphenol und γ -Hexachlorcyclohexan — soweit möglich — angestrebt wurde, lag es nahe, auch eine Trennung auf schwach saurer Schicht zu versuchen. Der Rf-Wert lag hier bei Entwicklung mit Chloroform (+ 1 % Äthanol) und einer Laufzeit von 30 min exakt bei 0,78.

Die Trennung auf neutraler wie saurer Schicht ergab eine Nachweisgrenze von 15 γ .

3. β -Naphthol wurde auf Grund seiner phenolischen Eigenschaft von vornherein auf saurer Schicht abgetrennt. Die Entwicklung mit Chloroform ergab einen Rf-Wert von 0,18, mit Chloroform/Aceton 9+1 wurde der Rf-Wert 0,82 gemessen. Die Laufzeit betrug 30 min. Die Nachweisgrenze für β -Naphthol liegt ungewöhnlich günstig, da die Anfärbung mit Echtblausalz zu einem sehr farbkraftigen Azofarbstoff führt. Es konnten 0,5 γ mit Sicherheit nachgewiesen werden.

4. Diäthylnitrophenylthiophosphat ist auf neutraler Schicht mit Benzol abtrennbar. Bei einer Laufzeit von 25 min ergab sich ein Rf-Wert von 0,43 bis 0,47. Die Trennung auf saurer Schicht mit Benzol führte zu den gleichen Rf-Werten bei einer Laufzeit von 25 min. Die Nachweisgrenze liegt bei 1 γ .

Die Ergebnisse der Reihenversuche zur Festlegung der äußeren Bedingungen für die chromatographische Abtrennung sind in der folgenden Tafel 5 zusammengefaßt.

In gleicher Weise wurden Substanzgemische in Form von Holzschutzmitteln und Holzextrakten eingesetzt. Dabei wurden die Holzschutzmittel in der Lieferform aufgetragen. Für die Untersuchung extrahierter Holzschutzmittel dienten die Toluol-extrakte, die für die Halogenbestimmung hergestellt wurden. Zum Vergleich wurden weiterhin die genannten Wirkstoffe als Einzelsubstanzen wie auch im Gemisch aufgetragen.

Die Auftrennung unter den genannten Bedingungen führte durchweg zu einer Isolierung und Identifizierung der Wirkstoffe. Ein Vergleich der aufgetrennten Original-Holzschutzmittel mit

Tafel 5
Chromatographische Abtrennung der Wirkstoffe

Wirkstoff	Schicht	Elutionsmittel	Laufzeit [min]	Anfärbereagenz	Rf-Wert	Nachweisgrenze	Farbe der Flecken
Pentachlorphenol	sauer	Chloroform	30	Echtblausalz B/ $\frac{n}{10}$ Natronlauge	0,52—0,55	5 γ	schwach rot
γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan)	neutral sauer	Tetrachlorkohlenstoff Chloroform	35 30	Monoäthanolamin mit AgNO ₃ /HNO ₃ 9+1 nachsprühen	0,28—0,31 0,78	15 γ 15 γ	braun
β -Naphthol	sauer sauer	Chloroform Chloroform/Aceton 9+1	35 30	Echtblausalz B/ $\frac{n}{10}$ Natronlauge	0,18 0,82	0,5 γ 0,5 γ	rot-violett
Diäthylnitrophenylthiophosphat (Parathion)	neutral sauer	Benzol Benzol	25 25	Palladium (II) chlorid	0,43—0,47 0,43—0,47	1 γ 1 γ	grau, bei Mengen > 20 γ intensiv gelb

den Extrakten zeigte, daß die Wirkstoffe des Originalmittels in allen Fällen auch nach der Verarbeitung und Extraktion aus behandeltem Holz gefunden und identifiziert werden konnten. Bild 24 zeigt für das Beispiel des Pentachlorphenol und des γ -Hexachlorcyclohexan in schematischer Darstellung die Chromatogramme verschiedener Gemische. Die Chromatogramme wurden auf saurer Schicht mit Chloroform entwickelt. Zur Identifizierung wurden die bereits genannten Sprühreagenzien verwendet. Am Punkt 2 wurde der Toluolextrakt des unbehandelten Holzes aufgetragen. Ein Vergleich der Chromatogramme 4—7 zeigt, daß die Wirkstoffkomponenten des Modellschutzmittels A aus den Extrakten isoliert und identifiziert werden konnten. Als weitere Beispiele wurden die Chromatogramme von Extrakten der Holzschutzmittel 9, 18 und 23 eingetragen, in denen Pentachlorphenol neben anderen Komponenten nachgewiesen werden konnte. In gleicher Weise wurden alle übrigen Holzschutzmittel und die Extrakte der zehn ausgewählten Präparate aufgetrennt. Die jeweils enthaltenen Wirkstoffe konnten auch in den Extrakten identifiziert werden.

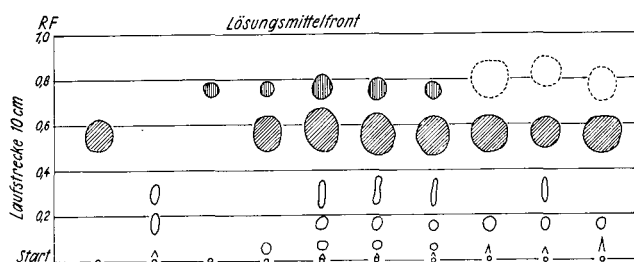


Bild 24

Chromatogramm verschiedener Lösungen
(in vergleichbarem Konzentrationsbereich)

- 1 Pentachlorphenol
- 2 Holzextrakt
- 3 γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan)
- 4 Holzschutzmittel A, rein
- 5 Holzschutzmittel A, nach 5tägiger Lagerung extrahiert
- 6 Holzschutzmittel A, nach 12tägiger Lagerung extrahiert
- 7 Holzschutzmittel A, nach 132tägiger Lagerung extrahiert
- 8 Holzschutzmittel 9, Extrakt
- 9 Holzschutzmittel 18, Extrakt
- 10 Holzschutzmittel 23, Extrakt

Lediglich bei dem Mittel Nr. 21 wurde nach dem beschriebenen Verfahren auf einer Laufstrecke von 10 cm keine befriedigende Auftrennung erreicht. Dieses Mittel enthält bedeutende Mengen eines rohen chlorierten Produktes, das sich aus zahlreichen unterschiedlich chlorierten Einzelsubstanzen zusammensetzt. Die Flecken dieser einander sehr ähnlichen Stoffe auf dem Chromatogramm gingen z. T. ineinander über. Eine Auftrennung auch dieser Komponenten gelang durch zweidimensionale Entwicklung des Chromatogramms. Dazu wurde die Substanz an der rechten unteren Ecke einer 200×200 mm großen Platte aufgetragen und zunächst senkrecht über eine Laufstrecke von 10 cm mit Chloro-

form entwickelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels konnte dann senkrecht zur ersten Entwicklung ein zweites Mal entwickelt werden. Diese zweite Auftrennung wurde mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen und führte zu einer einwandfreien Abtrennung mehrerer Einzelsubstanzen, darunter Pentachlorphenol.

Nach den Ergebnissen der beschriebenen Untersuchungen ist eine qualitative Analyse ölgiger Holzschutzmittel nunmehr auch nach der Extraktion aus behandeltem Holz möglich.

Die Auswertung der Chromatogramme für eine quantitative Bestimmung schien nach den Ergebnissen der Chromatographie insofern sinnvoll, als geeignete Verfahren zu anderen Zwecken — in erster Linie zur Reinheitsuntersuchung — bereits entwickelt wurden.

Die Fleckengröße ist in der Papierchromatographie häufig für eine quantitative Bestimmung ausgewertet worden (85—88). Auch für die Dünnschichtchromatographie wurde diese Methode bereits vorgeschlagen (142), wobei jedoch darauf hinzuweisen ist, daß dort in erster Linie Reinsubstanzen bzw. Isomerenmische stets gleicher Zusammensetzung eingesetzt wurden.

Eigene Untersuchungen mit einer Testlösung von Pentachlorphenol zeigten, daß die Fleckengröße nur unter bestimmten Voraussetzungen für eine quantitative Auswertung geeignet ist. Dazu ist es notwendig, alle äußeren Einflüsse wie Temperatur, Menge des Elutionsmittels in der Kammer, Entfernung des Startpunktes vom Lösungsmittel und insbesondere die Konzentration der aufgetragenen Substanzlösung völlig konstant zu halten. Auch geringfügige Schwankungen in der Beschaffenheit der Trennschicht, wie sie auch bei Streichgeräten nicht zu vermeiden sind (99), führten bereits zu beträchtlichen Unterschieden in der Fleckengröße.

Als Modellschubstanz wurde Pentachlorphenol gewählt. Es wurden Mengen zwischen 10 und 60 γ aufgetragen. Dazu fanden zwei Testlösungen mit Konzentrationen von 1 γ /mm³ und 10 γ /mm³ Verwendung. Die Chromatogramme wurden unter konstanten äußeren Bedingungen entwickelt. Bild 25 zeigt die Unterschiede

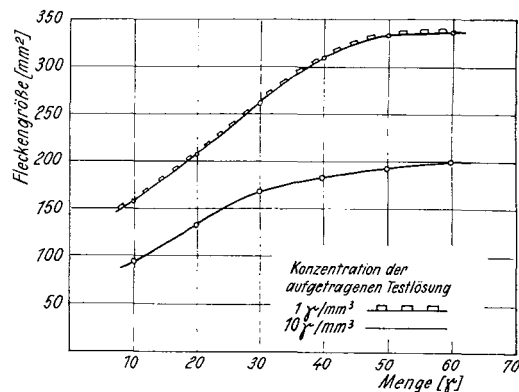


Bild 25

Quantitative Auswertung der Fleckengröße am Beispiel des Pentachlorphenol: Einfluß der aufgetragenen Volumina

in der Fleckengröße, bedingt durch die unterschiedlichen Volumina der aufgetragenen Pentachlorphenol-Lösung. Bild 26 läßt den Einfluß schwankender Dicke und Beschaffenheit der Trennschicht erkennen. Schwankungen dieser Art können vor allem bei Platten auftreten, die nicht im gleichen Arbeitsgang hergestellt wurden, so daß z. B. geringfügige Unterschiede in der Konsistenz der ausgestrichenen Masse vorliegen können. Die Kurve 1 wurde an einer Trennschicht normaler Dicke ermittelt, während die Werte der Kurven 2 und 3 an größeren Schichtdicken gemessen wurden, wie sie jedoch bei der Herstellung der Platten jederzeit auftreten können.

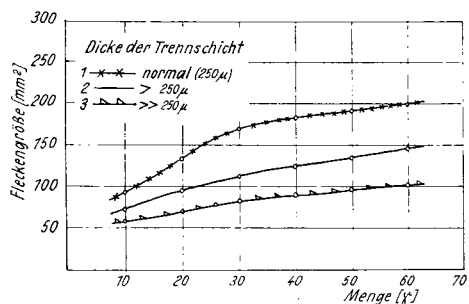


Bild 26

Quantitative Auswertung der Fleckengröße am Beispiel des Pentachlorphenol: Einfluß der Beschaffenheit der Trennschicht

Die Versuche wurden auf Holzschutzmittel und deren Extrakte ausgeweitet. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die am reinen Pentachlorphenol gemessenen Werte nicht auf Gemische dieser Art übertragen werden können. Hier sind für Vergleichswerte Testgemische einzusetzen, die in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen der Analyse gleichen, da der Einfluß der Lösungskomponenten oftmals beträchtlich ist. Dennoch treten in den Einzelwerten größere Streuungen auf, die nur durch eine größere Anzahl von Einzelbestimmungen eliminiert werden können.

Das Verfahren der Fleckengrößenmessung ist daher nach Ansicht des Verfassers lediglich für orientierende Vorversuche geeignet, die z. B. für die Auswahl des zu wählenden Konzentrationsbereiches notwendig sind.

3.4.2. Quantitative Bestimmung durch UV-Spektroskopie

Exakte Methoden der quantitativen Analyse sind an Hand spektroskopischer Untersuchungen ausgearbeitet worden. Dazu werden in der Papierchromatographie die Zonen mit der zu untersuchenden Substanz aus dem Chromatogramm herausgeschnitten und eluiert (89). Durch Messung der Extinktion ist eine qualitative und quantitative Analyse möglich. Dieses Verfahren wurde auf die Dünnschichtchromatographie von H. Gänshirt und K. Morianz (107) übertragen, die p-Hydroxybenzoesäureester untersuchten.

Für die vier Wirkstoffe sind Untersuchungen unter Verwendung der Ultraviolett- oder Infrarotspektren bereits ausgeführt worden. Pentachlorphenol wurde von J. B. Laclair (111) im UV-Bereich und von L. R. Kiley und R. T. Scheddel (112) im IR-Bereich analysiert. In gleicher Weise bestimmten L. W. Daasch (143), R. L. Hudson (144) sowie R. Mecke und R. Mutter (145) γ -Hexachlorcyclohexan aus Substanzgemischen. In ähnlicher Weise können Thiophosphorsäureester wie auch β -Naphthol bestimmt werden.

Als Modellsubstanz wurde für eine quantitative Auswertung Pentachlorphenol gewählt, das in zahlreichen Holzschutzmitteln des Handels in Mengen von 4–5 Gew.-% enthalten ist. Wie bereits erwähnt, stand für die Untersuchungen das Spektralphotometer PMQ 2 der Fa. Carl Zeiß zur Verfügung, so daß eine Auswertung des Ultraviolettspektrums nahe lag.

J. B. Laclair (111) untersuchte ein technisches Produkt, das neben der Hauptmenge Pentachlorphenol aus verschiedenen niedriger chlorierten Phenolen bestand. Bild 27 zeigt die übertragenen Ultraviolettspektren von Penta- und Tetrachlorphenol. Das Maximum des Tetrachlorphenols bei 301 $m\mu$ ist bei Pentachlorphenol durch den bathochromen Effekt des hinzutretenden Chlorsubstituenten zum langwelligeren Bereich hin geringfügig verschoben und liegt bei 304 $m\mu$. Naturgemäß ist das Maximum nicht für eine analytische Bestimmung von Pentachlorphenol neben Tetrachlorphenol geeignet. Laclair verwendete daher

die Extinktion bei 255 $m\mu$, da an dieser Stelle die größte Differenz zwischen den Extinktionswerten der beiden Substanzen liegt.

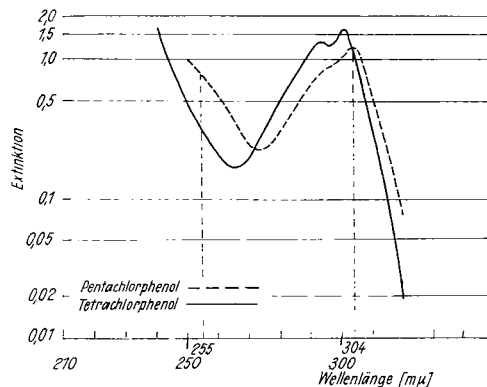


Bild 27

Ultraviolettspektren chlorierter Phenole nach Laclair (111) (übertragen)

Das technische Pentachlorphenol in den handelsüblichen Holzschutzmitteln enthält etwa 85 Gew.-% reines Pentachlorphenol neben ungefähr 10 Gew.-% Tetrachlorphenol (146). Da das Pentachlorphenol bei der vorgesehenen quantitativen Bestimmung jedoch erst nach chromatographischer Abtrennung eingesetzt werden sollte, wurden Messungen bei 255 $m\mu$ wie auch im Maximum bei 304 $m\mu$ vorgenommen.

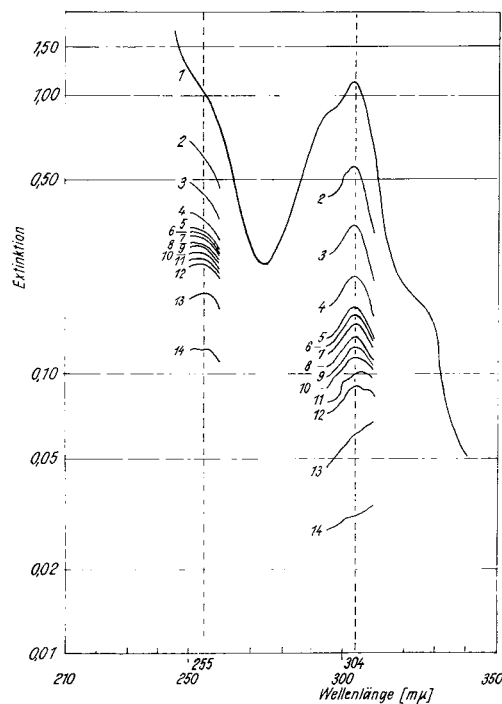


Bild 28

Ultraviolettspektrum: Pentachlorphenol Extinktion im Bereich von 255 und 304 $m\mu$ in Abhängigkeit von der Konzentration [$\gamma/10$ ml]

1	1000 γ	8	120 γ
2	500 γ	9	110 γ
3	300 γ	10	100 γ
4	200 γ	11	90 γ
5	150 γ	12	75 γ
6	140 γ	13	50 γ
7	130 γ	14	25 γ

Die Ergebnisse von Messungen an reinem Pentachlorphenol sind in Bild 28 wiedergegeben. Es wurde die Extinktion an Lösungen verschiedener Konzentration im Bereich von 255 $m\mu$ und 304 $m\mu$ gemessen. Die Messungen sollten in erster Linie zur Festlegung des Konzentrationsbereiches dienen. Für eine Konzentration von

1000 γ /10 ml wurde das gesamte Ultravioletspektrum im Bereich von 210 bis 350 $m\mu$ eingetragen. Eine quantitative Bestimmung erscheint danach bei 304 $m\mu$ etwa ab 100 γ /10 ml sinnvoll. Für die Messung bei 255 $m\mu$ liegt diese Grenze etwas tiefer.

Zur Festlegung der Eichkurve wurde reines Pentachlorphenol in Mengen zwischen 100 und 200 γ aufgetragen und auf 200 \times 50 mm großen Platten entwickelt. Für jeden Meßpunkt wurden insgesamt mindestens vier Parallelversuche ausgeführt. Davon diente eine Platte der Feststellung des Rf-Wertes, während die übrigen drei Platten für die quantitative Messung zur Verfügung standen. Hierzu wurde die Kieselgelschicht in den entsprechenden Zonen abgeschabt und in einen 50-ml-Rundkolben überführt. Der Inhalt wurde mit 3 ml spektralreinem Methanol übergossen und unter Rückfluß und ständigem Rühren 10 min gekocht. Während des Erkaltsens setzte sich die Kieselgelmasse ab, und die überstehende klare Lösung konnte abgossen werden. Dieses Verfahren der Extraktion wurde mit 3 ml und 2 ml Methanol wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden in einem Meßkolben auf 10 ml aufgefüllt und standen damit für eine photometrische Messung zur Verfügung. Um festzustellen, ob die Extraktion des Pentachlorphenols quantitativ gelungen war, wurden einzelne Proben nochmals eluiert und für Vergleichsmessungen vorgesehen. In gleicher Weise wurde eine Blindlösung durch mehrmalige Extraktion einer Probe der reinen Kieselgelschicht hergestellt. Die Messung in den Bereichen von 255 $m\mu$ und 304 $m\mu$ ergab für die Extinktion Werte, die unter denen lagen, die an Lösungen bekannter Konzentration direkt gemessen wurden. Dies ist zweifellos auf Substanzverluste zurückzuführen, die während der Abtrennung und Isolierung des Pentachlorphenols eintreten. Die Messung der weiteren Extrakte zur Kontrolle der vollständigen Elution des Pentachlorphenols verlief jedoch negativ. Die Extinktion bei 255 $m\mu$ zeigt Werte, die nicht reproduzierbar und für eine Eichkurve auszuwerten waren. Demgegenüber ergaben die Messungen bei 304 $m\mu$ eine Eichkurve, die in Bild 29 wiedergegeben ist. Für den Bereich von 100 bis 200 γ /10 ml besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und Konzentration, die als Eichkurve für die quantitative Bestimmung geeignet ist. Die Eichkurve verläuft jedoch nicht durch den Nullpunkt des Diagramms, sie schneidet bei gradliniger Verlängerung in den unteren Konzentrationsbereich die Abszisse bei etwa 40 γ . Das bedeutet, daß während der Elution des Pentachlorphenols aus der Schicht Substanzverluste eintreten. Diese Annahme wird durch einen Vergleich der Extinktion bei bestimmter Konzentration (Bild 29) mit den entsprechenden Werten in Bild 28, die für reine Substanzen ermittelt wurden, bewiesen.

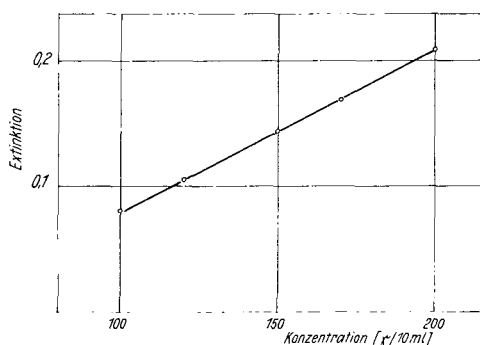


Bild 29

Eichkurve für die quantitative Bestimmung von Pentachlorphenol bei 304 $m\mu$ nach chromatographischer Abtrennung

Die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Einzelbestimmungen, die auch in Gegenwart von Begleitsubstanzen ausgeführt wurden, sind in der Übersicht (Tafel 6) aufgeführt.

Die Werte der Tafel geben einen Überblick über die Genauigkeit des Verfahrens. Da quantitative Bestimmungen nur bis zu einer Durchlässigkeit von etwa 80 %, d. h. bei einer Extinktion $>$ 0,1 sinnvoll sind, gestattet die photometrische Methode eine direkte Bestimmung von Substanzmengen etwa ab 120 γ . Die Fehlergrenze liegt in diesem Bereich bei ± 10 %. Sie fällt mit steigender Menge und liegt bei 150 bis 200 γ bereits um ± 5 % und darunter.

3.4.3. Ergebnisse

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gelang es, typische Wirkstoffe der öligen Holzschutzmittel abzutrennen und zu identifizieren. Für die vier wichtigsten Wirkstoffe Pentachlorphenol, γ -Hexachlorcyclohexan, β -Naphthol und Diäthylnitrophenylthiophosphat wurden die Bedingungen für eine Abtren-

Tafel 6

Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von Pentachlorphenol

Pentachlorphenol aufgetragene Menge [γ]	Extinktion bei 304 $m\mu$	aus der Eichkurve ermittelte Menge [γ]	Fehler [% der aufgetragenen Menge]
100	0,096	112	+ 12,0
	0,065	89	- 11,0
	0,083	105	+ 5,0
120	0,097	113	- 5,8
	0,099	116	- 3,3
	0,108	122	+ 1,7
	0,097	113	- 5,8
	0,120	132	+ 10,0
150	0,140	147	- 2,0
	0,142	149	- 0,7
	0,145	151	+ 0,7
	0,139	146	- 2,7
	0,151	156	+ 4,0
170	0,178	177	+ 4,1
	0,158	161	- 5,3
	0,164	166	- 2,4
	0,167	168	- 1,2
	0,162	164	- 3,6
200	0,205	197	- 1,5
	0,207	199	- 0,5
	0,211	203	+ 1,5
	0,208	200	0
	0,203	194	- 3,0

nung aus Holzschutzmitteln und deren Extrakten aus behandeltem Holz festgelegt. Die Abtrennung von Pentachlorphenol gelang durch Chromatographie auf schwach saurer Schicht. Für die Anfärbung der Wirkstoffe wurden bekannte Sprühreagenzien verwendet. Durch Vergleich mit Testsubstanzen ist eine qualitative Analyse von Originalpräparaten und Extrakten möglich. Die Nachweisgrenzen für die vier untersuchten Wirkstoffe wurden durch Reihenversuche ermittelt. Sie liegen bei den verschiedenen Wirkstoffen zwischen 15 und 0,5 γ .

Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Messung der Fleckengröße führt nach den Versuchsergebnissen am Beispiel des Pentachlorphenol nicht zu brauchbaren Ergebnissen, da die Größe der entstehenden Flecken von zahlreichen Faktoren abhängt, deren Konstanzhaltung bei der Ausführung von Analysen kaum möglich ist. Der Einfluß der aufgetragenen Volumina, der Beschaffenheit der Kieselgelschicht und der Begleitsubstanzen wurde in diesem Zusammenhang näher erläutert.

Die mengenmäßige Bestimmung eines Wirkstoffes wurde — ebenfalls am Beispiel des Pentachlorphenol — untersucht. Durch Elution mit Methanol nach chromatographischer Abtrennung kann Pentachlorphenol mit Hilfe des Ultravioletspektrums quantitativ bestimmt werden. Das Maximum des Absorptionsspektrums bei 304 $m\mu$ erwies sich als geeignet für eine quantitative Auswertung. An Hand der Eichkurve wurde durch insgesamt 23 Einzelversuche im Bereich zwischen 100 und 200 γ die Fehlergrenze ermittelt. Eine quantitative Bestimmung von Pentachlorphenol ist nach den Ergebnissen der Versuche etwa ab 120 γ möglich, wobei die Fehlergrenze mit zunehmender Menge von etwa ± 10 % auf weniger als ± 5 % fällt.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurden von G. Paszuská und H. J. Petrovitz Untersuchungsergebnisse über die Chromatographie der Phenole veröffentlicht (151). Die Verfasser geben die Bedingungen für die Chromatographie einer großen Anzahl von Phenolen und deren Abkömmlingen an. Als Elutionsmittels wurde Benzol mit Zusätzen von Dioxan, Methanol oder Eisessig verwendet. Die neutralen Trennschichten wurden ohne Streichgerät von Hand hergestellt, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß die Rf-Werte oberhalb einer Schichtdicke von 200 μ praktisch nicht mehr von der Dicke der Trennschicht abhängen.

Es wurden für die Chromatographie reine Substanzen eingesetzt. Für die quantitative Bestimmung der Phenole wird die Auswertung der Fleckengröße vorgeschlagen, die nach dem Besprühen mit Antimonpentachlorid entsteht. Die Verfasser ermittelten die Größe der Substanzflecken nach einer von der Papierelektrophorese her bekannten Methode mit Hilfe einer Photozelle. Dazu wurden die entwickelten Chromatogramme direkt eingesetzt. Als Nullwert diente die reine beschichtete Platte. Die Messung und Registrierung der Intensität des durchfallenden Lichtstrahles führt zu Gauß-Kurven, deren mathematische Auswertung die Fleckengröße ergibt.

Die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung der Fleckengröße wurde im Abschnitt 3.4.1. bereits diskutiert. Es wurden verschiedene Faktoren erläutert, die die Fleckengröße z. T. beträchtlich beeinflussen. Im Zusammenhang mit dem Verfahren von P a s t u s k a und P e t r o w i t z ist insbesondere die Frage nach dem Einfluß der Begleitsubstanzen zu stellen, die bei der Analyse von Holzschutzmitteln nach Art und Menge praktisch unbekannt sind. Eigene Untersuchungen, deren Ergebnisse bereits angeführt wurden, haben gezeigt, daß Werte, die unter Verwendung reiner Substanzen bzw. einfacher Gemische ermittelt wurden, nicht auf die Trennung von Gemischen übertragen werden können, wie sie bei der Analyse von Holzschutzmitteln vorliegen. Andererseits ist es kaum möglich, Testlösungen in auch nur annähernd gleicher Zusammensetzung herzustellen, deren Chromatogramme als Vergleichs- bzw. Eichwerte dienen könnten. Daneben ist der Einfluß der aufgetragenen Volumina zu erwähnen (Bild 25), der eine Chromatographie auch in gleichem Konzentrationsbereich hinsichtlich der aufgetragenen Volumina erfordert. Gerade dieser Bereich ist bei der quantitativen Analyse eines Holzschutzmittels bzw. eines Extraktes praktisch unbekannt, so daß schon zur Festlegung des Konzentrationsbereiches eine größere Anzahl von Vorversuchen notwendig erscheint.

Das Verfahren der Fleckengrößenmessung nach P a s t u s k a und P e t r o w i t z führt nach Angaben der Verfasser bei der Chromatographie reiner Substanzen zu sehr genauen Ergebnissen. Nach den Ergebnissen eigener Untersuchungen muß jedoch gesagt werden, daß diese Methode aus den genannten Gründen für die Analyse öligler Holzschutzmittel und insbesondere deren Extrakte aus behandeltem Holz nicht geeignet ist.

3.5. Nachweis mit Bariumresinat als Markierungssubstanz

Im Zusammenhang mit der Analyse von Holzschutzmitteln wurde mehrfach die Zugabe eines Markierungsstoffes vorgeschlagen. Salzartige Mittel werden laut Vereinbarung mit den Herstellerfirmen teilweise mit Acilangelb oder Tartrazin O gelb angefarbt geliefert. Die Färbung soll dazu dienen, behandelte Hölzer kenntlich zu machen. Für ölige Holzschutzmittel verwendeten W. S c h o l l e s et al. (73) Cadmiumsalze der Säuren des Tallöls und der Naphthensäuren. Nach Angaben der Erfinder dringen die Cadmiumsalze mit dem Holzschutzmittel gut in das Holz ein. Der Nachweis soll auf kolorimetrischem Wege leicht auszuführen sein. Praktische Erfahrungen oder nähere Angaben über das analytische Nachweisverfahren liegen bislang jedoch noch nicht vor.

An eine Markierungssubstanz für ölige Holzschutzmittel sind folgende Anforderungen zu stellen: Die Substanz muß auf analytischem Wege leicht erfassbar, der qualitative und quantitative Nachweis muß ohne größeren Aufwand auch bei geringen Mengen möglich sein. Weiterhin muß die Möglichkeit einer Fälschung weitgehend eingeschränkt sein. Für diese Zwecke kommen in erster Linie Metallsalze organischer Säuren in Frage, die bei hinreichender Größe des Säurerestes in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Als Kationen sind dabei Metalle auszuwählen, die möglichst zu den selteneren Elementen gehören.

Für die Analyse geringer Mengen von Metallen sind die Spektral- und Flammenphotometrie und in den letzten Jahren auch die anorganische Dünnschichtchromatographie eingesetzt worden. Die Flammenphotometrie gestattet die direkte Bestimmung zahlreicher Elemente aus wässrigen wie auch organischen Lösungen. Über den Nachweis von Elementen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie liegen zahlreiche Veröffentlichungen insbesondere aus den vergangenen drei Jahren vor, von denen hier die grundlegenden Arbeiten zitiert seien (147—149). Da der chromatographische Nachweis nahezu ausschließlich qualitativ geführt wurde, schienen für die vorgesehenen Untersuchungen photometrische Verfahren zur quantitativen Analyse am geeignetsten.

Für den Einsatz als Markierungssubstanz wurde der Einsatz zahlreicher Stoffe, u. a. die Verwendung von Metallkomplexen der Porphyrine (116), (117), erwogen. Das in der Lackindustrie als Trockenstoff verwendete Bariumresinat erschien für diesen

Zweck geeignet. Das Trocknungsvermögen dieser Substanz ist nicht sehr ausgeprägt und etwa mit dem der Calciumverbindung vergleichbar. Bariumresinat wird daher in der Praxis ausschließlich in Kombination mit anderen Sikkativen wie Kobalt-, Blei- und Mangantrocknern verwendet (118). Eine Filmbildung an der Oberfläche eines Holzes, das mit einem Bariumresinat-haltigen Mittel behandelt wurde, ist daher bei Verwendung geringer Menge nicht zu erwarten. Das Bariumresinat entspricht als Salz eines seltenen Erdalkalimetalls weitgehend den bereits erwähnten Forderungen.

Für den analytischen Nachweis bietet sich die Flammenphotometrie an, mit deren Hilfe Erdalkalien quantitativ gut zu bestimmen sind. Die Emission dieser Elemente ist zwar gegenüber den Alkalielementen geringer, so daß die Nachweisgrenze höher liegt. Zahlreiche Linien und Banden sind jedoch für eine quantitative Bestimmung geeignet. Bild 30 zeigt das Flammenspektrum von Barium im Bereich von 470 bis 1000 m μ (119). Als Brenngas diente Wasserstoff-Sauerstoff. Neben der Resonanzlinie bei 553,6 m μ treten im Bereich um 500 m μ und zwischen 800 und 880 m μ Bandenköpfe auf, die für quantitative Messungen herangezogen werden können. In sehr heißen Flammen treten zusätzlich bei 455 m μ und 493 m μ Ionisationslinien auf.

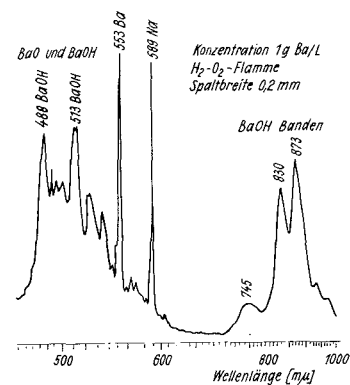


Bild 30

Flammenspektrum von Barium im Bereich von 470 bis 1000 m μ nach (119)

Die Bestimmung des Bariums kann nach zwei Methoden geschehen. Zunächst liegt es nahe, die organische Lösung direkt zu zerstäuben und das Barium bei geeigneter Wellenlänge zu bestimmen. Dieses Verfahren ist bei der Treibstoffanalyse üblich und wird zur Bestimmung von Spurenmetallen eingesetzt (124—129). Auch die Bestimmung von Barium aus organischer bzw. organisch-wässriger Lösung wurde bereits untersucht (120), (122), (123). Dabei erwies es sich, daß bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel nur der Bandenkopf bei 873 m μ für die quantitative Analyse geeignet ist. Die Intensität der Emission wird durch das organische Lösungsmittel nach Untersuchungen von J. A. D e a n et al. (123) erheblich verstärkt. Die Linien und Banden um 500 m μ werden durch das organische Lösungsmittel stark beeinflusst bzw. überdeckt. Die Bande bei 513 m μ wird z. B. durch eine starke C₂-Bande bei 516 m μ überdeckt und kann daher für die Analyse nicht ausgewertet werden (122).

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Barium liegt darin, das Bariumresinat durch Hydrolyse mit Säure zu spalten und danach das Barium aus saurer Lösung zu bestimmen. Bei der Säurebehandlung des Holzes werden jedoch Mineralstoffe, die im Holz in der Größenordnung bis zu 1 Gew.-% vorliegen, teilweise gelöst und erschweren damit die anschließende Bestimmung des Barium. Nach W. S a n d e r m a n n (3) besteht die Holzasche bis zu 50 % aus Calcium und zu 10—30 % aus Kalium (berechnet als Oxid). Weiterhin können Magnesium, Eisen, Natrium und — für Fichte typisch — Zink und Blei vorliegen. Das Calcium liegt im Holz als Oxalat oder gebunden an Carboxylgruppen der Polysaccharide vor, so daß es bei einer Säureextraktion weitgehend in Lösung geht. Das Spektrum des Barium wird von den Linien und Banden des Calcium beträchtlich beeinflusst. Die Resonanzlinie bei 553,6 m μ wird von einer CaOH-Bande bei 554 m μ überlagert. Aber auch die Banden des Barium werden teilweise beeinflusst, so daß die Bestimmung von Barium in Gegenwart von Calcium schwierig ist. Nach Berichten von O. N. H i n s v a r k et al. (130) sowie W. S c h u h k n e c h t und H. S c h i n k e l (131) sind die Banden bei 488 m μ , 513 m μ und 873 m μ für eine Bariumbestim-

mung in Anwesenheit von Calcium geeignet. Die ersteren führen dabei einen Korrekturfaktor für die gegenseitige Beeinflussung ein.

Unter Verwendung von Holzextrakten wurden Eichkurven für die quantitative Bestimmung von Barium aufgestellt, die in Bild 31 wiedergegeben sind. Dazu wurden Proben unbehandelten Holzes mit Toluol/Aceton bzw. 1%iger Salzsäure extrahiert. Vergleiche zeigten, daß die Eichkurve für die Bestimmung aus organischer Lösung durch die Holzextrakte nicht beeinflusst wird. Von großer Bedeutung ist jedoch die konstante Eintauchtiefe der Ansaugkapillare in die Analysenlösung, wie bereits früher beobachtet wurde. Es ist daher notwendig, von stets gleichen Lösungsmengen auszugehen und so schnell wie möglich abzulesen.

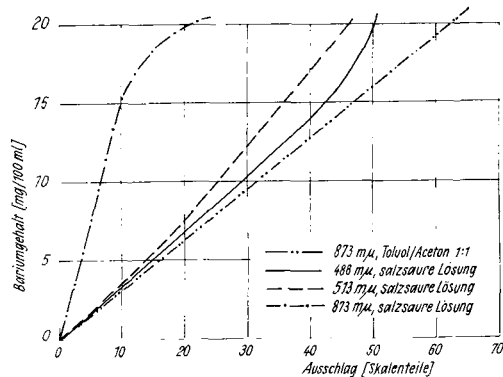


Bild 31

Eichkurven für die flammenphotometrische Bestimmung von Barium in Holzextrakten

Die Untersuchung der Salzsäureextrakte mit Hilfe eines Handspektroskopes ließ deutlich einen Gehalt an Calcium erkennen. Die drei Eichkurven für die Bestimmung aus salzsaurer Lösung wurden unter Zusatz der Salzsäureextrakte aufgestellt. Hier ergab sich naturgemäß eine starke Beeinflussung des Verlaufes durch die Extrakte.

Für die Untersuchungen stand eine Lösung von Bariumresinat in Aceton zur Verfügung, die nach Angaben der Herstellerfirma etwa 50% Bariumresinat enthält. Der Bariumgehalt der Lösung wurde mit 5,4% — berechnet als Metall — bestimmt. Der Lösungsmittelgehalt wurde nach DIN 55 901 (150) mit 48% ermittelt.

3.5.1. Versuchsausführung

Eine Lösung von 0,1 Gew.-% Barium — berechnet als Metall — in Toluol wurde zunächst in kleinen Schalen an der Luft gelagert, um das Verhalten des Bariumresinat während der Lagerung zu beobachten. Die gleiche Lösung wurde mit einem Gehalt von 4 Gew.-% Pentachlorphenol zum Vergleich herangezogen. Alle Proben wurden unter konstanten klimatischen Bedingungen im Klimaraum gelagert, wie es bereits im Abs. 3.1. beschrieben ist. Im zeitlichen Abstand von zunächst mehreren Tagen, später zwei bis vier Wochen, wurde der Inhalt von jeweils zwei Lagerungsschalen in Toluol/Aceton 1 : 1 gelöst.

Der Bariumgehalt der Lösung wurde flammenphotometrisch bestimmt, wobei als Blindlösung Toluol/Aceton 1 : 1 bzw. eine 4%ige Lösung von Pentachlorphenol in Toluol/Aceton diente. Der Zusatz von Aceton erwies sich als notwendig, da bei Verwendung von reinem Toluol der Nutzausschlag gegenüber dem Blindwert zu gering war. Die Versuche wurden über einen Zeitraum von insgesamt zwölf Wochen ausgedehnt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel aufgeführt. Die angegebenen Werte stellen Mittelwerte von jeweils drei gut übereinstimmenden Ablesungen dar. Es wurde mit größtmöglicher Verstärkung des Gerätes bei einer Spaltbreite von etwa 0,09 mm gemessen. Der Druck der Brenngasmischung betrug 150 mm WS für Wasserstoff und 0,3 kg/cm² Sauerstoff. Der Ausschlag nimmt mit abnehmender Lösungsmenge, d. h. abnehmender Eintauchtiefe der Ansaugkapillare, ebenfalls ab. Die Ablesung mußte daher möglichst schnell erfolgen. Bei der für die flammenphotometrie notwendigen Dämpfungsstufe III ergibt sich eine Einstellzeit von etwa 20 s, so daß eine Ablesung nach etwa 25 s beendet ist. Für die zweite Ablesung ist eine neue Probe in der gleichen Menge einzufüllen. Die Blindlösungen ergeben jeweils einen Ausschlag von fünf bis sieben Skalenteilen.

Die Proben enthielten bei Versuchsbeginn 10 mg Barium, die durch Pipettieren der entsprechenden Volumina eingefüllt wurden. Der Analysenfehler betrug demnach im Höchsthalle 12%. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß damit auch Pipettierfehler miteinbezogen sind. Es kann daher nach Ansicht des Verfassers gesagt werden, daß die Fehlergrenze dieses Meßverfahrens unter $\pm 10\%$ liegt, zumal lediglich ein Wert oberhalb dieser Grenze liegt. Damit ist die Analyse von Holzschutzmitteln übliche Fehlergrenze beträchtlich unterschritten.

Proben der gleichen Art wurden außerdem mit einer 1%igen Salzsäure über 2 h in der Hitze behandelt. Die salzsauren Lösungen wurden im flammenphotometer bei den Wellenlängen 488 m μ , 513 m μ und 873 m μ mit Hilfe der entsprechenden Eichkurven untersucht. Dabei wurde ein Wasserstoffdruck von 220 mm WS eingestellt, wie er für die Analyse wässriger Lösungen üblich ist. Die Untersuchungen zeigten, daß das Barium der Proben auf diesem Wege quantitativ nicht erfaßt werden kann.

Tafel 7
Flammenphotometrische Bestimmung von Barium in Toluol/Aceton-Lösung bei 873 m μ

Lagerungszeit [Tage]	Nutzausschlag [Skalenteile]			Bariumgehalt (berechnet als Metall) [mg]
	Probe 1	Probe 2	Mittel	
3	28	30	29	9,3
7	31	30,5	30,8	9,8
12	30	27	28,5	9,1
17	28	29	28,5	9,1
31	34	31	32,5	10,4
50	34	32	33	10,6
80	28	27	27,5	8,8

Um die Extrahierbarkeit des Bariumresinat aus behandeltem Holz zu überprüfen, wurden Holzproben, wie sie bereits für die Extraktion der Holzschutzmittel Verwendung fanden, durch Streichen mit einer Lösung von Bariumresinat in Toluol behandelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurden Proben in der bereits beschriebenen Weise mit Toluol extrahiert. Dabei erwies es sich, daß die Toluolextraktion erst in Verbindung mit einer anschließenden Extraktion mit Aceton das Bariumresinat erfaßt. Die Extrakte werden durch Destillation eingengt, vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt, so daß das Lösungsmittel jeweils zur Hälfte aus Toluol und Aceton besteht. Die klaren Lösungen müssen unmittelbar danach für die Bestimmung eingesetzt werden. Bereits nach kurzem Stehen zeigen sich Trübungen, die eine quantitative Bestimmung des Barium nicht mehr zulassen.

Gleichzeitig mit der quantitativen Bestimmung im flammenphotometer wurden alle Analysenlösungen qualitativ auf Barium untersucht. Dazu dienten ein einfaches Handspektroskop sowie ein Taschenspektroskop. In allen Fällen konnte Barium durch die charakteristischen Linien und Banden im grünen Bereich identifiziert werden.

3.5.2. Ergebnisse

Durch Zusatz von Bariumresinat als Markierungssubstanz zu Holzschutzmitteln besteht die Möglichkeit eines qualitativen und quantitativen Nachweises.

Barium ist in Holzextrakten mit Hilfe der flammenphotometrie quantitativ leicht nachweisbar. Die direkte Bestimmung in organischer Lösung bei 873 m μ führte zu guten Ergebnissen, während ein quantitativer Nachweis in salzsaurem Extrakt nicht möglich ist. Durch Lagerungsversuche in offenen Schalen unter konstanten klimatischen Bedingungen konnte nachgewiesen werden, daß Bariumresinat längere Zeit durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln erfaßt und direkt quantitativ bestimmt werden kann. Die Eichkurve für den quantitativen Nachweis wurde aufgestellt (Bild 31). Bei der Ausführung der Bestimmung wurde eine starke Abhängigkeit der Ausschläge von der Eintauchtiefe der Ansaugkapillare beobachtet, so daß bei konstanter Ausgangsmenge möglichst schnell abgelesen werden muß. Die Zeit zwischen dem Eintauchen der Kapillare in die Analysenlösung und der Ablesung betrug etwa 25 s. Diese Zeit stimmt mit Angaben in der Literatur überein.

Die Menge des erforderlichen Bariumzusatzes ist abhängig von der Größe der Proben, die für die quantitative Bestimmung eingesetzt werden können. Ausgehend von einer Probengröße von

100 cm² behandelte Holzoberfläche, wie sie für die bereits beschriebenen Untersuchungen extrahiert wurden, sowie einer Schutzmittelmenge von 200–300 g/m² entspricht ein Zusatz von 0,1 Gew.-% Barium — berechnet als Metall — einer nachzuweisenden Menge von 2–3 mg/100 cm². Durch Einengen der Extrakte auf 50 ml werden bei der flammenphotometrischen Bestimmung Nutzausschläge zwischen fünfzehn und zwanzig Skalenteilen erreicht.

Der qualitative Nachweis von Barium in Holzextrakten ist mit Hilfe eines Hand- oder Taschenspektroskops möglich. Barium kann an Hand der charakteristischen Linien und Banden im grünen Bereich identifiziert werden.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden das Verdunstungsverhalten öligere Holzschutzmittel studiert und Verfahren zu ihrem qualitativen und quantitativen Nachweis entwickelt. Die Ergebnisse ermöglichen die nachträgliche Bestimmung öligere Holzschutzmittel nach der Extraktion aus behandeltem Holz sowie eine weitgehende Identifizierung kleiner Holzschutzmittelproben.

1. Untersuchung des Verdunstungsverhaltens

Aus der Vielzahl der öligere Holzschutzmittel wurden fünfundzwanzig Handelspräparate als typische Vertreter der einzelnen Schutzmittelgruppen ausgewählt und in zwei Arbeitsgängen auf Holzproben aufgetragen. Dabei wurden die aufgenommenen Schutzmittelmengen ermittelt und der Einfluß von Holzfeuchtigkeit sowie Dichte und Oberflächenspannung der Präparate auf die Schutzmittelaufnahme diskutiert.

Die behandelten Holzproben wurden unter verschiedenen klimatischen Bedingungen gelagert. Durch Wägung der Proben und Messung der Holzfeuchtigkeit konnten die durch Verdunstung bedingten Gewichtsverluste bestimmt werden. Die in Abhängigkeit von der Lagerungszeit aufgetragenen Gewichtsverluste ergaben Verlustkurven, die für die Teeröle und innerhalb weiterer Grenzen auch für die Chlornaphthalinpräparate einen typischen Verlauf aufweisen. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemische läßt einen zusammenfassenden Vergleich der Verlustkurven dieser Präparate nicht zu.

Nach zunächst beträchtlichen Gewichtsverlusten tritt bei allen Präparaten unter praxisnahen Lagerungsbedingungen ein Zustand ein, in dem die Gewichtsverluste nur noch unwesentlich ansteigen. Die Verlustkurven verlaufen hier nahezu parallel zur Abszisse. Dieser Bereich, der von den einzelnen Holzschutzmitteln nach unterschiedlichen Lagerungszeiten erreicht wird, ist für eine quantitative Bestimmung geeignet, da die Erfassung der Verdunstungsverluste vom Zeitpunkt der Verarbeitung der Holzschutzmittel ab hier mit hinreichender Sicherheit möglich ist.

2. Identifizierung öligere Holzschutzmittel

Vor der endgültigen Auswahl der fünfundzwanzig später untersuchten Handelspräparate wurden einige nach Art und Zusammensetzung zunächst unbekannte Holzschutzmittel durch eine Siedeanalyse und mit Hilfe der Dichte und des Brechungsindex gekennzeichnet und konnten so bestimmten Schutzmittelgruppen zugeordnet werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß die drei Schutzmitteltypen charakteristische physikalische Kennwerte aufweisen, die durch Messung von Dichte und Brechungsindex eine Zuordnung eines unbekanntes Holzschutzmittels zu einer Gruppe ermöglichen. In zahlreichen Fällen war außerdem eine exakte Identifizierung möglich. Die Eignung des Verfahrens wurde an insgesamt zweiunddreißig Proben aus verarbeitenden Betrieben nachgewiesen. Die Bestimmung kann bereits an Substanzmengen von 15 bis 20 ml ausgeführt werden.

3. Bestimmung öligere Holzschutzmittel nach der Verarbeitung

Für den nachträglichen Nachweis wurden die Toluolextrakte behandelte Holzproben eingesetzt. Die extrahierte Holzoberfläche betrug jeweils 100 cm².

Die Bestimmung des Chlorgehaltes der Extrakte gestattet bei den Chlornaphthalinpräparaten eine quantitative Bestimmung unter Berücksichtigung der durch Verdunstung bedingten Chlorverluste. Der Gehalt der Chlornaphthalin-Handelspräparate an gebundenem Chlor liegt in der Größenordnung von 30 Gew.-%. Die Bestimmung nach W u r z s c h m i t t führt zu reproduzierbaren Werten. Auf Grund der z. T. wesentlich geringeren Ausgangsmengen an gebundenem Chlor in den Teerölpräparaten und den Lösungsmittel-Wirkstoff-Gemischen ist ein quantitativer Nach-

weis dieser Mittel durch Chlorbestimmung nicht möglich. Die während der Lagerung auftretenden Schwankungen im Chlorgehalt fallen z. T. bereits in den Bereich der Analysengenauigkeit. Der Nachweis von Chlor in Holzextrakten ist als qualitativer Nachweis für nahezu alle öligere Holzschutzmittel geeignet. Die quantitative Bestimmung in Originalpräparaten kann zur Identifizierung von Proben beitragen.

Mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie konnten charakteristische Wirkstoffe der öligere Holzschutzmittel aus den Extrakten abgetrennt und identifiziert werden. Die Bedingungen für eine Abtrennung der Wirkstoffe Pentachlorphenol, γ -Hexachlorcylohexan, β -Naphthol und Diäthylnitrophenylthiophosphat wurden festgelegt. Die Abtrennung von Pentachlorphenol gelang durch Verwendung einer sauren Kieselgelschicht, die mit

$\frac{n}{20}$ Oxalsäure an Stelle von Wasser hergestellt wird. Die vier untersuchten Wirkstoffe wurden mit geeigneten Sprühreagenzien sichtbar gemacht und durch Vergleich mit Testsubstanzen qualitativ nachgewiesen. Die nachweisbaren Mindestmengen für die einzelnen Wirkstoffe liegen zwischen 0,5 und 15 γ .

Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Messung der Fleckengröße ergab keine reproduzierbaren Werte, da die Größe der entstehenden Flecken von Faktoren abhängt, deren Konstanzhaltung bei Holzschutzmittelanalysen nicht möglich ist. Durch Versuche am Beispiel des Pentachlorphenols wurde der Einfluß der aufgetragenen Volumina und der Dicke der Trennschicht untersucht. Im Zusammenhang mit einer Veröffentlichung (151) wurde die Beeinflussung durch Begleitsubstanzen erläutert.

Der quantitative Nachweis abgetrennter Wirkstoffe ist durch Elution der Trennschicht und spektralphotometrische Bestimmung möglich. Am Modell des Pentachlorphenols konnte ein Nachweisverfahren entwickelt werden. Nach chromatographischer Abtrennung wurde die Substanz eluiert und im Spektralphotometer bestimmt. Für die mengenmäßige Bestimmung von Pentachlorphenol wurde das Maximum des Ultraviolettpektrums bei 304 m μ ausgewertet, das einen quantitativen Nachweis von Substanzmengen $> 120 \gamma$ gestattet. Die Fehlergrenze beträgt im Bereich von 120 γ etwa $\pm 10 \%$, sie fällt mit zunehmender Menge und liegt um 150 γ bereits bei $\pm 5 \%$.

Der Zusatz von Bariumresinat als Markierungssubstanz zu öligere Holzschutzmitteln ermöglicht eine qualitative und quantitative Bestimmung, die von Verdunstungsverlusten des Präparates unabhängig ist. Das Verhalten von Bariumresinat wurde durch Lagerungsversuche untersucht, wobei quantitative Bariumbestimmungen zu konstanten Werten führten. Aus behandeltem Holz ist Bariumresinat mit Toluol/Aceton extrahierbar, während eine Spaltung durch Hydrolyse mit Salzsäure nicht zum Ziele führt. Barium kann qualitativ flammenphotometrisch nachgewiesen werden. Für die quantitative Bestimmung von Barium in einer Lösung von Toluol/Aceton 1 : 1 ist im Flammenspektrum der Bandenkopf bei 873 m μ geeignet, für den eine Eichkurve aufgestellt wurde.

5. Schrifttum:

1. Sandermann, W.: Zschr. f. Weltforstwirtschaft, **14**, 130 (1951).
2. Schröder, R.: Die Holzwirtschaft der Welt, Berlin - München 1953.
3. Sandermann, W.: Chemie und chemische Technologie des Holzes, Leipzig 1956.
4. Stumpp, K.: Holz-Zbl. **87**, 120 (1961).
5. Scholles, W.: Holz Roh- u. Werkstoff **11**, 57 (1953).
6. Becker, G.: Wiss. Abh. dtsh. Materialprüfanst. **11/7**, 40 (1950).
7. Becker, G.: Schädlingsbekämpfung **43**, 145 (1951).
8. Benk, E.: Seifen, Öle, Fette, Wachs **75**, 527 (1959).
9. Jungbaehnel, R.: Prakt. Chemie **7**, 374 (1956).
10. Perkow, W.: Die Insektizide, Heidelberg 1956.
11. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **10**, 341 (1952).
12. Scholles, W.: Internationaler Holzmarkt (1955), Nr. 7.
13. Kalbe, L.: Holz Roh- u. Werkstoff **20**, 51 (1962).
14. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **11**, 45 (1953).
15. Körting, A.: Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. **48/1961**, 35.
16. Nieders. Min.-Bl. 42/1959.
17. Becker, G.: Holz-Zbl. **86**, 2195 (1960).
18. Schulze, B. u. Theden, G.: Holzforsch. **4**, 79 (1950).
19. Schulze, B. u. Theden, G.: Wiss. Abh. Dt. Materialprüfanst. **11/7**, 67, 84 (1950).
20. Schulze, B.: Holz Roh- u. Werkstoff **12**, 320 (1954).
21. Schulze, B. u. Müller, R.: Holzforsch. **10**, 97 (1956).
22. Schulze, B.: Holz Roh- u. Werkstoff **14**, 210 (1956).
23. Schulze, B.: Mitt. Lab. f. Holzschutztechn. Berlin **1/1960**, 67.
24. Becker, G.: Angew. Chem. **62**, 382 (1950).
25. Becker, G.: Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. **46/1959**, 59.

26. Becker, G. u. Buro, A.: Holz Roh- u. Werkstoff **17**, 268 (1959).
27. Becker, G. u. Starfing, K.: Holz Roh- u. Werkstoff **18**, 458 (1960).
28. Buro, A.: Dt. Zimmermeister **61**, 146 (1959).
29. Augsburg, E. P.: Holz Roh- u. Werkstoff **16**, 233 (1958).
30. Körting, A.: Holz-Zbl. **83**, 757 (1957).
31. Schuch, K.: Holz Roh- u. Werkstoff **11**, 64 (1953).
32. Strache, F.: Holzforsch. **7**, 111 (1953).
33. Megregian, St.: Analyt. Chem. **26**, 1161 (1954).
34. Berghoff, W.: Holzforsch. **11**, 80 (1957).
35. Gersonde, M. u. Kotlors, C.: Holz Roh- u. Werkstoff **19**, 278 (1961).
36. Schulze, B.: Baumarkt **56**, 487 (1957).
37. Körting, A.: Mitt. Biol. Bundesanst. f. Land- u. Forstwirtsch. 36/1956, 3.
38. Körting, A.: Holz Roh- u. Werkstoff **15**, 432 (1957).
39. Körting, A.: Nachr.-Bl. dt. Pflanzenschutzdienst **10**, 120 (1958).
40. Schulze, B. u. Gasda, G.: Holzforsch. **8**, 78 (1954).
41. Schulze, B. u. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **1**, 382 (1938).
42. Schulze, B.: Holz Roh- u. Werkstoff **2**, 99 (1939).
43. Schulze, B. u. Becker, G.: Wiss. Abh. Dt. Materialprüfanst. I/5, 1, 10, 21 (1940).
44. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **4**, 7 (1941).
45. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **5**, 152 (1942).
46. Schulze, B. u. Becker, G.: Wiss. Abh. Dt. Materialprüfanst. II/3, 11 (1942).
47. Becker, G.: Nachr.-Bl. Dt. Pflanzenschutzdienst **1**, N. F. 137 (1947).
48. Theden, G.: Nachr.-Bl. Dt. Pflanzenschutzdienst **2**, N. F. 11 (1948).
49. Schulze, B. u. Becker, G.: Holzforsch. **2**, 97 (1948).
50. Becker, G.: Holz-Zbl. **76**, 365 (1950).
51. Theden, G. u. Starfing, K.: Holzforsch. **6**, 105 (1952).
52. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **13**, 457 (1955).
53. Becker, G. u. Körting, A.: Holzschutz im Bauwesen, Berlin 1957, 10.
54. Gersonde, M.: Holz Roh- u. Werkstoff **16**, 221 (1958).
55. Gersonde, M. u. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **16**, 346 (1958).
56. Schulze, B. u. Richly, W.: Holz Roh- u. Werkstoff **18**, 343 (1960).
57. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **17**, 484 (1959).
58. Buchmann, C.: Holzforsch. **15**, 178 (1961).
59. Schuch, K.: Holzforsch. **5**, 74 (1951).
60. Buchmann, C.: unveröff.
61. Chem. Werke Albert, priv. Mitteilung.
62. Becker, G.: Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. 37/1949, 181.
63. Buro, A.: Holz Roh- u. Werkstoff **15**, 437 (1957).
64. Becker, G.: Holz Roh- u. Werkstoff **19**, 202 (1961).
65. Sandermann, W. u. Jonas, G. Z.: Holz Roh- u. Werkstoff **9**, 298 (1951).
66. Simon, A. u. Tönjes, H.: Holz Roh- u. Werkstoff **11**, 104 (1953).
67. Sakornbutt, S. S. u. Morril, H. L.: Analyt. Chem. **27**, 1259 (1955).
68. Ratra, R. S.: Diss. Hamburg 1957.
69. Dietrichs, H. H. u. Sandermann, W.: Holz Roh- u. Werkstoff **16**, 340 (1958).
70. Petrowitz, H. J.: Materialprüf. **2**, 309 (1960).
71. Petrowitz, H. J.: Chemiker-Ztg. **85**, 867 (1961).
72. Linke, R.: Diss. Clausthal (in Arbeit).
73. Rössler, R., Scholles, W. u. Stempel, R.: Dt. B. Pat. Nr. 1080 327, 1960.
74. Holzschutzmittel-Verzeichnis, 1. Febr. 1960, Gruppen 1.21, 1.22, 1.23, 2.12.
75. Steinbrecher, H. u. Völkening, E.: Brennstoffchemie **39**, 268 (1958).
76. Beckmann, R.: Diss. Braunschweig 1960.
77. Großerhode, J.: Diplomarbeit, Braunschweig 1957.
78. Großerhode, J.: Diss. Braunschweig 1960.
79. Wurzschnitt, B.: Mikrochemie **36/37**, 769 (1950).
80. Schöniger, W.: Microchim. Acta **42**, 123 (1955).
81. Zechmeister, F.: Chromatographische Adsorptionsmethoden 1938.
82. Hais, J. M. u. Macek, K.: Handbuch der Papierchromatographie. Jena 1958/1960.
83. Schögl, K. u. Siegel, A.: Mikrochemie **40**, 201 (1953).
84. Meek, W. L.: Univ. Illinois, Agric. Exper. Sta., Dep. Forest., Note 75 (1958), zitiert (71).
85. Hudeček, S. u. Beranowa, D.: Plaste u. Kautschuk **4**, 88 (1957).
86. Linskens, H. F.: Papierchromatographie in der Botanik. Berlin - Göttingen - Heidelberg 1959.
87. Cramer, F.: Papierchromatographie. Weinheim 1958.
88. Fisher, R., Parson, D. u. Morrison, G.: Nature **161**, 764 (1948).
89. Steinbrecher, H. u. Behling, R. D.: Brennstoffchemie **39**, 146 (1958).
90. Kirchner, J. G., Miller, J. M. u. Keller, J.: Analyt. Chem. **23**, 420 (1951).
91. Stahl, E.: Pharmazie **11**, 633 (1956).
92. Stahl, E.: Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958).
93. Stahl, E.: Parfümerie u. Kosmetik **9**, 564 (1958).
94. Stahl, E.: Arch. d. Pharmazie **292**, 411 (1959).
95. Stahl, E.: Arch. d. Pharmazie **293**, 531 (1960).
96. Stahl, E.: Pharm. Rundschau **1**, (1959), Nr. 2.
97. Stahl, E.: Angew. Chem. **73**, 646 (1961).
98. Stahl, E.: Z. analyt. Chem. **181**, 303 (1961).
99. Braun, D.: Kunststoffe **52**, 2 (1962).
100. Brenner, M. u. Niederwieser, A.: Experientia **17**, 237 (1961).
101. Zimmermann, G.: Z. analyt. Chem. **138**, 321 (1952).
102. Brenner, M. u. Niederwieser, A.: Experientia **16**, 378 (1960).
103. Brenner, M., Niederwieser, A., Pataki, G. u. Fahmy, R. A.: Experientia **18**, 101 (1962).
104. Barollier, J.: Naturwiss. **48**, 404 (1961).
105. Hefendehl, R. W.: Planta med. **8**, 65 (1960).
106. Schlemmer, F. u. Link, E.: Pharmaz. Ztg. **104**, 1349 (1959).
107. Gänschirt, H. u. Morianz, K.: Arch. d. Pharmazie **293**, 1065 (1960).
108. Machata, G.: Microchim. Acta **49**, 79 (1960).
109. Fischer, R. u. Klingelhöller, W.: Arch. f. Toxikologie **19**, 119 (1961).
110. Bäumler, J. u. Ripstein, S.: Helv. chim. Acta **44**, 1162 (1961).
111. Laclair, J. B.: Analyt. Chem. **23**, 1760 (1951).
112. Kiley, L. R. u. Scheddel, R. T.: Analyt. Chem. **29**, 1551 (1957).
113. Barry, J. A., Vasisht, R. C. u. Shelton, F. J.: Analyt. Chem. **34**, 67 (1962).
114. Zimmermann, M. Photometrische Metall- u. Wasseranalysen. Stuttgart 1961.
115. Herrmann, R. u. Alkemade, C. Th.: Flammenphotometrie. Berlin - Göttingen - Heidelberg 1960.
116. Fischer, K.: Diss. Braunschweig 1956.
117. Tromm, K. O.: Diss. Braunschweig 1960.
118. Worlee, E. H. u. Co.: priv. Mitteilung.
119. Watanabe, H. u. Kendall, K. K.: Appl. Spectroscopy **9**, 132 (1955).
120. Curtis, G. W., Knauer, H. E. u. Hunter, L. E.: Amer. Soc. Testing Materials, Techn. Publ. **116**, 67 (1951).
121. Pungor, E. u. Zapp, E.: Microchim. Acta **150** (1957).
122. Shaw, W. M.: Analyt. Chem. **30**, 1682 (1958).
123. Dean, J. A., Burger, J. C., Rains, T. C. u. Zittel, H. E.: Analyt. Chem. **33**, 1722 (1961).
124. Jordan, J. H.: Petroleum Refiner **32**, 139 (1953).
125. Meine, W.: Erdöl und Kohle **8**, 711 (1955).
126. Smith, G. W. u. Palmby, A. K.: Analyt. Chem. **31**, 1798 (1959).
127. Buell, B. E.: Analyt. Chem. **30**, 1514 (1958).
128. Moberg, M. L., Waithman, V. B., Ellis, W. H. u. Debois, H. D.: Amer. Soc. Testing Materials Techn. Publ. **116**, 92 (1951).
129. Karchmer, J. H. u. Gunn, E. L.: Analyt. Chem. **24**, 1733 (1952).
130. Hinsvark, O. N., Wittwer, S. H. u. Sall, H. M.: Analyt. Chem. **25**, 320 (1953).
131. Schuhknecht, W. u. Schinkel, H.: Z. analyt. Chem. **160**, 23 (1958).
132. Kohlrausch, F.: Praktische Physik, Bd. 1. Stuttgart 1960.
133. Behling, R. D.: Diplomarbeit. Braunschweig 1956.
134. Mallison, H., Broese van Groenau, H. u. Pilgenröther, E.: Bitumen, Teere, Asphalte, Peche u. verw. Stoffe **7**, 141 (1956).
135. Krässig, H.: IKA Nachrichten III/61.
136. Merck, E.: Anfärbereagenzien für die Dünnschicht- und Papierchromatographie, Darmstadt 1962.
137. Winteringham, F. P. W., Harrison, A. u. Bridges, R. G.: Nature **177**, 86 (1956).
138. Awe, W.: Mikrochem. **38**, 574 (1951).
139. Awe, W.: Angew. Chem. **65**, 327 (1953).
140. Awe, W., Reinecke, J. u. Thum, J.: Naturwiss. **41**, 528 (1954).
141. König, O. u. Crowell, W. R.: Mikrochem. **33**, 298 (1948).
142. Petrowitz, H. J.: Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. 48/1961, 57.
143. Daasch, L. W.: Analyt. Chem. **19**, 779 (1947).
144. Hudson, R. L.: Analyt. Chem. **29**, 1718 (1957).
145. Mecke, R. u. Mutter, R.: Z. f. Elektrochem. **58**, 1 (1954).
146. Desowag-Chemie GmbH., Rheinberg, priv. Mitteilung.
147. Meinhard, J. E. u. Hall, N. F.: Analyt. Chem. **21**, 185 (1949).
148. Seiler, H. u. M.: Helv. chim. Acta **43**, 1939 (1960).
149. Seiler, H. u. Kappenberger: Helv. chim. Acta **44**, 1282 (1961).
150. DIN 55 901, Trockenstoffe (Sikkative), Technische Lieferbedingungen Fassung Mai 1954.
151. Pastuska, G. u. Petrowitz, H. J.: Chemiker-Ztg. **86**, 311 (1962).

Verlag: Hermann Hübener Verlag K.G., Goslar · Druck: Nordharzer Druckerei Lehmann K.G., Goslar
Klischees: Reprografia, Bondy & Gooss, Goslar

