АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ ФИЛИАЛ

ТРУДЫ
ИНСТИТУТА БИОЛОГИИ

Выпуск 3

СБОРНИК РАБОТ ПО ФИТОПАТОЛОГИИ
№ 1

ВОПРОСЫ ПРЕДОХРАНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОТ ГНИЕНИЯ

Под редакцией заслуженного деятеля науки и техники
профессора доктора С. И. ВАНИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО УРАЛЬСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
СВЕРДЛОВСК 1949

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ ФИЛИАЛ

ТРУДЫ
ИНСТИТУТА БИОЛОГИИ

Выпуск 3

СБОРНИК РАБОТ ПО ФИТОПАТОЛОГИИ
№ 1

ВОПРОСЫ ПРЕДОХРАНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОТ ГНИЕНИЯ

Под редакцией заслуженного деятеля науки и техники
профессора доктора С. И. ВАНИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО УРАЛЬСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
СВЕРДЛОВСК 1949

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пятилетний план развития народного хозяйства СССР требует максимального количества древесины для восстановления жилищного фонда страны, разрушенного немецкими захватчиками в период Великой Отечественной войны.

Кроме того, значительный объем потребления древесины предусмотрен планом и по другим районам Союза, в том числе и по Уралу. Таким образом, в современный период древесина является наиболее распространенным и доступным строительным материалом.

Между тем, древесина, как материал, наряду с многими положительными свойствами, как известно, имеет и отрицательные стороны, из которых наиболее существенным является подверженность ее в условиях повышенной влажности гниению под воздействием грибов.

Домовые грибы, вызывая загнивание и преждевременное разрушение древесины в постройках и различного рода сооружениях, причиняют колоссальный ущерб народному хозяйству страны, а поэтому на изыскание наиболее эффективных мер борьбы с ними должно быть обращено самое серьезное внимание.

Институт Биологии УФАН СССР, проводя комплексные работы по изучению лесов Урала, естественно, не мог пройти мимо столь важных народнохозяйственных вопросов, а потому включил в тематику своих работ ряд тем, связанных с изучением дереворазрушающих грибов на Урале как непосредственно в лесу, на лесных складах, так и в постройках.

Одновременно с этим Институтом проводится и вторая работа — по изысканию наиболее эффективных антисептических средств для предохранения древесины от загнивания.

По ряду испытанных химических веществ имеются довольно полные данные и некоторые из них могут быть использованы в практике. Поэтому результаты проведенных Институтом исследований и других работ в этом направлении мы считаем целесообразным опубликовать в этом сборнике.

При существующем дефиците антисептиков расширение ассортимента их на базе местной химической промышленности имеет весьма большое значение для строительства на Урале.

1948 г.

З. А. ДЕМИДОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИСЕПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНЕФТОРИДОВ

Для защиты древесины от загнивания при строительстве из недостаточно просушенного леса и производстве работ в осенне-зимний сезон (когда затрудняется просыхание древесины) обязательным мероприятием является химическая профилактика.

Наиболее распространенными средствами для химической обработки древесины являются фтористые антисептики, в частности фтористый натрий и отчасти кремнефтористый натрий.

Однако растворимость кремнефтористого натрия крайне незначительна, что делает его непригодным для целей антисептирования в чистом виде.

Растворимость фтористого натрия также очень невелика, вследствие чего в практике его употребляют обычно только в 3—4%-ных растворах.

Обработку древесины с повышенной влажностью путем поверхностного опрыскивания 3%-ным раствором фтористого натрия надо считать мало эффективной, поскольку концентрация нанесенного на древесину антисептика при высокой влажности древесины понижается и, следовательно, снижаются токсические свойства раствора. Для того, чтобы создать запас антисептика на поверхности обрабатываемой древесины, приходится пользоваться специальными пастами (суперобмазками), приготовленными из антисептика, взятого в избытке, и клеющего вещества (экстракт сульфитного щелока и др.). Антисептирование древесины суперобмазками является уже более сложным и удорожающим обработку способом.

Между тем, существует ряд лучше растворимых фторидов и кремнефторидов, как например: фтористые аммоний, калий, железо, цинк; кремнефтористые аммоний, магний, цинк, железо, медь, свинец и некоторые другие.

Судя по литературным данным, в Западной Европе, наряду с фтористым и кремнефтористым натрием, для консервирования древесины использовались такие соединения, как например: фтористый и кремнефтористый цинк, кремнефтористый магний и др. Кремнефтористый цинк, например, применялся в некоторых патентованных препаратах для консервирования древесины как керамит, муролинеум, флуральзил (для рудничной древесины) и др.

Имелись предложения пропитывать древесину также кислыми цинкофтористыми солями, хлористым цинком и фтористым натрием, в результате чего в древесине образуются фтористые соединения цинка (Маленкович).

По изучению кремнефтористого магния производились работы в некоторых ленинградских и московских лабораториях (ЦНИИПС и др.), однако конкретных данных о возможностях его использования нет.

Все имеющиеся в литературе сведения по применению в качестве антисептиков различных фторидов и кремнефторидов отрывочны, а указания различных авторов о токсических свойствах некоторых из этих солей мало сравнимы между собою вследствие различных методов испытаний.

Более подробно антисептические свойства изучены только в отношении фтористого и кремнефтористого натрия, которые широко используются в современном строительстве и отчасти в отношении фтористого аммония над исследованием которого работал Петри, рекомендовавший эту соль для комбинированных антисептиков.

Поскольку фтористые соединения считаются хорошими энзиматическими ядами и обладают также высокой токсичностью в отношении домовых грибов, вопрос более детального сравнительного изучения антисептических свойств и других воднорастворимых фтористых и кремнефтористых солей приобретает большой как теоретический, так и практический интерес. Производство этих солей может быть осуществимо на тех же заводах, на которых вырабатывается фтористый и кремнефтористый натрий.

В этой связи автором и были начаты данные исследования фтористых и кремнефтористых солей, первые результаты которых приводятся в настоящей статье.

Для первоначальных исследований были взяты растворимые в воде фтористые соли: аммония, калия, железа, алюминия, цинка и кремнефтористые соли: аммония, алюминия, магния, железа, меди, цинка и свинца, а также фторный хром и фтороборный аммоний.

Все перечисленные 14 солей были приготовлены по специальному заказу в лаборатории фтористых солей УНИХИМ ст. научным сотрудником Пинаевской.

Способ приготовления их указан в табл. 1.

Таблица 1

Способы приготовления взятых для опытов солей

№ п. п.	Название соли	Способ приготовления
1	Фтористый алюминий $AlF_3 \cdot 3H_2O$	Растворение гидроокиси алюминия в плавиковой кислоте, взятой с избытком в 2—3% против стехиометрического количества
2	Фтористый аммоний NH_4F	Насыщение плавиковой кислоты газообразным аммиаком
3	Фтористый калий KF	Нейтрализация плавиковой кислоты стехиометрическим количеством углекислого калия
4	Фтористое железо $FeF_3 \cdot 3H_2O$	Растворение соответствующей гидроокиси в плавиковой кислоте, взятой с избытком
5	Фтористый цинк $ZnF_2 \cdot 4H_2O$	
6	Кремнефтористый алюминий $Al_2(SiF_6)_3$	Приготовлен в виде 30%-ного раствора, путем растворения гидрата окиси алюминия в кремнефтористоводородной кислоте (~20%), взятой с избытком в 50%
7	Кремнефтористый аммоний $(NH_4)_2SiF_6$	Нейтрализация (на 97,0%) кремнефтористоводородной кислоты водным аммиаком

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Название соли	Способ приготовления
8	Кремнефтористое железо $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$	Растворение в кремнефтористоводородной кислоте металлического порошкообразного железа (восстановленного водородом)
9	Кремнефтористый магний $MgSiF_6$ $6H_2O$	Растворение соответствующего окисла в кремнефтористоводородной кислоте, взятой с избытком ~ 10%
10	Кремнефтористая медь $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$	
11	Кремнефтористый свинец $PbSiF_6 \cdot 4H_2O$	
12	Кремнефтористый цинк $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	
13	Фторный хром $CrF_3 \cdot 3H_2O$	Восстановление хромового ангидрида, растворенного в стехиометрическом количестве плавиковой кислоты спиртом
14	Фтороборный аммоний NH_4BF_4	Нейтрализация фтороборной кислоты аммиаком

Примечание. Соли фтористого калия, кремнефторидов аммония, железа, магния, меди, свинца и цинка, а также фтороборного аммония выделялись из пересыщенных растворов при охлаждении.

При исследованиях имелось в виду:

1) установить токсические свойства данных солей в отношении домовых грибов;

2) выявить химическое и физическое постоянство их в различных условиях.

Изучение токсических свойств взятых для исследований солей производилось в лабораторных условиях с чистыми культурами главнейших разрушителей древесины — домовых грибов.

При исследовании физико-химических свойств этих солей выяснялись следующие вопросы:

1) растворимость солей в воде;

2) устойчивость водных растворов при различной температуре;

3) устойчивость солей в присутствии кислот, щелочей и бикарбоната кальция;

4) устойчивость солей на воздухе;

5) гигроскопичность;

6) влияние на металл;

7) выщелачиваемость из древесины.

На основании полученных в результате исследований данных производилась сравнительная оценка антисептических свойств взятых солей.

Критерием для оценки антисептических свойств испытанных солей служили данные, полученные для фтористого натрия и в некоторых случаях фтористого аммония и кремнефтористого натрия, которые испытывались одновременно со взятыми нами солями.

Химически чистые препараты этих соединений были получены из той же лаборатории УНИХИМ.

С целью проверки химического состава некоторых из взятых пре-

паратов были проведены химические анализы, результаты которых даются в табл. 2.

Таблица 2

Данные анализа взятых для испытания солей

№ п.п.	Название соли	Теоретические вычисления	По анализу
		Содержание SiF_6'' в %	
1	Кремнефтористый аммоний $(NH_4)_2SiF_6$	79,7	79,3
2	Кремнефтористый магний $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	51,8	51,1
3	Кремнефтористое железо $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$	46,4	46,5
4	Кремнефтористая медь		
	$CuSiF_6 \cdot 6H_2O$	45,6	48,6
	$CuSiF_6 \cdot 4H_2O$	51,1	
		Содержание F', в %	
5	Фтористое железо $FeF_3 \cdot 3H_2O$	36,6	34,4
6	Фтористый натрий NaF	Анализы вполне соответствовали теоретическому содержанию	
7	Фтористый аммоний NH_4F		

Как видно из таблицы, содержание SiF_6'' во всех солях близко соответствует содержанию SiF_6'' в данных кремнефторидах. Только кремнефтористая медь, повидимому, является смесью двух гидратов, так как по содержанию она занимает промежуточное положение между теоретическим содержанием SiF_6'' в тетра- и гексагидрате.

I. ИСПЫТАНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИДОВ И КРЕМНЕФТОРИДОВ

Испытание токсических свойств взятых для опытов солей производилось по методу деревянных пластинок. При этом для первоначальных ориентировочных испытаний мы воспользовались новым методом тонких образцов, видоизмененным Е. Я. Шостак и рекомендованным ею для предварительных испытаний антисептиков как наиболее простой и требующий более короткого срока для испытаний по сравнению с другими.

В результате проведенных по этому методу сравнительных опытов была сделана предварительная оценка токсических свойств испытанных фтористых и кремнефтористых солей.

Наиболее токсичные и наиболее устойчивые в химическом отношении соли были подвергнуты дальнейшим испытаниям их токсических свойств в отношении домовых грибов по обычному методу деревянных брусочков в колбах с чистыми культурами домовых грибов, применяющемуся в большинстве лабораторий.

Данные опытов с тонкими образцами

Опыты проводились в соответствии с указаниями Е. Я. Шостак, пользовавшейся этим методом, как указано выше. Для опытов были взяты древесные пластинки длиною 55 мм, шириною 35 мм и толщиною 0,8—0,5 мм, вырезанные из заболони сосны по радиальному сечению.

Пронумерованные образцы предварительно стерилизовались в сушильном шкафу при 105°С в бюксах в течение 3 часов, после чего охлаждались и взвешивались для определения веса сухого вещества древесины и подвергались пропитке антисептиками. Пропиточные растворы приготовлялись весовым путем. Контролем являлись образцы, пропитанные при тех же условиях дестиллированной водой.

Пропитка производилась под вакуумом, для чего мы пользовались аппаратом Комовского.

Укрепленные стеклянным грузом в стаканчиках образцы пропитывались в течение 10—11 минут под вакуумом в 30 мм и затем после 10—15-минутной выдержки в растворах без вакуума вынимались, быстро просушивались фильтровальной бумагой и снова взвешивались. Увеличение веса служило показателем количества поглощенного раствора.

По крепости раствора, сухому весу древесины и количеству поглощенного раствора определялся процент антисептика в дереве (отношение веса сухой соли к сухому веществу древесины).

Затем пропитанные образцы в течение суток просушивали на воздухе и употребляли в опыты.

Опыты ставились в специальных стеклянных цилиндрах, типа пробирок РУ, длиною 25 см и диаметром 3,8 см с перетяжкой внизу.

В сосуды на высоту 2 см наливали воды, сверху их закрывали ватными пробками и стерилизовали текучим паром в автоклаве в течение 30 минут. После стерилизации в охлажденные цилиндры в стерильной обстановке помещали пропитанные пластинки, которые также предварительно стерилизовались путем проведения через пламя спиртовой горелки. Затем на образцы делались отвивки мицелия, и цилиндры герметически закупоривались часовыми стеклами с заливкой по краям парафином.

Для испытаний была взята чистая культура гриба Coniophora cerebella Schröt, который рекомендуется употреблять для испытаний этим методом как стандартный гриб и штаммы которого были получены из Н.-и. института пути и строительства.

Цилиндры с опытными пластинками выдерживались при температуре 24—26°С. В опытах с последними сериями температура колебалась от 18 до 24°С.

Ежедневно, начиная со второго дня после закладки опытов, проводились наблюдения над развитием домового гриба на опытных пластинках, и данные обозначались условными знаками.

Оценка токсичности взятого раствора, согласно методике, производилась по прорастанию гриба на другую сторону опытной пластинки.

При пропитке пластинки ядовитой для гриба дозой антисептика нанесенный на пластинку мицелий гриба сразу или через некоторое время погибал.

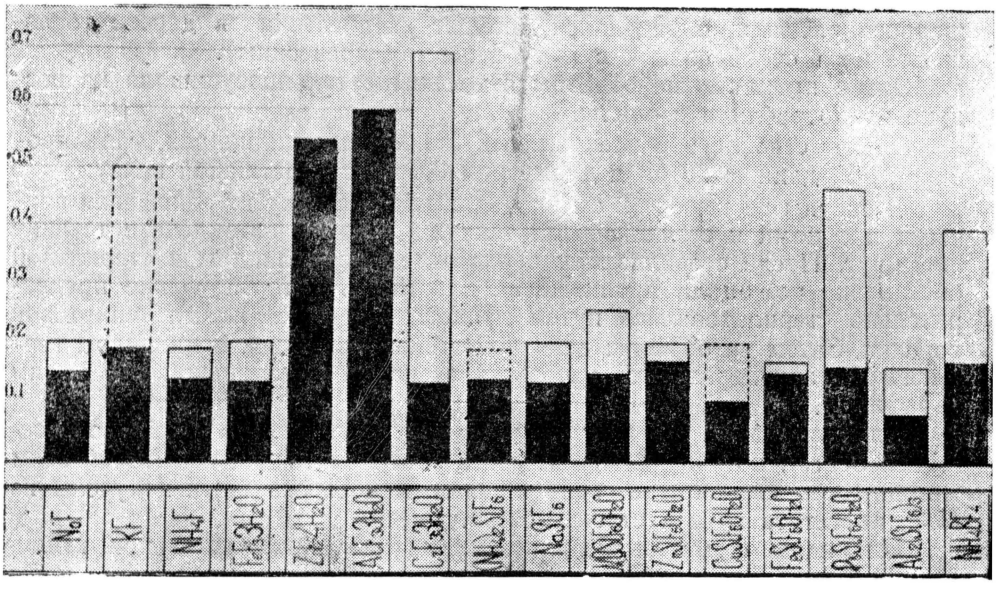
В тех случаях, когда антисептик не являлся ядовитым для гриба, на отвивке быстро развивался свежий мицелий, который затем распространялся по поверхности пластинки со стороны отвивки и прорастал на другую сторону (насквозь пластинки). Последнее служило показателем того, что испытуемая дозировка антисептика не обладает токсическими свойствами.

Таким образом, выявлялись «предельные дозы» для взятых солей, выражаемые двумя цифрами, из которых вторая показывает убивающую, ядовитую дозировку, при которой совершенно приостанавливается рост отвитого гриба, а первая указывает предыдущую меньшую дозировку, при которой гриб еще может развиваться на пропитанной антисептиком древесине.

Необходимо при этом отметить еще следующее обстоятельство. Для пропитанных пластинок в данном случае почти полностью исключается возможность выщелачивания антисептиков из древесины и получаются, таким образом, почти абсолютные «предельные дозы» для испытуемых соединений.

С каждым из вышеперечисленных препаратов сначала была проведена ориентировочная серия опытов при двукратной повторности с пропиткой опытных образцов растворами данных солей следующих концентраций: 1%; 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,01%, чтобы установить примерные границы, между которыми лежат убивающие дозы этих солей.

В результате проведенных опытов выявилось, что убивающие дозировки для большинства испытанных солей находились в пределах от 0,1 до 0,3% содержания антисептика в древесине.



Фиг. 1. Предельные дозы фторидов и кремнефторидов.

С целью дальнейшей проверки полученных результатов были поставлены 4 серии опытов для сравнительного испытания данных солей с пропиткой опытных образцов растворами в концентрациях от 0,1 до 0,3%.

Полученные данные этих опытов приведены в табл. 3 и графически изображены на фиг. 1.

Анализ приведенных в таблице данных свидетельствует о следующем.

Для фторидов аммония, натрия, железа и кремнефторидов аммония, натрия, магния, железа, алюминия, меди и цинка предельные дозы антисептика колеблются в пределах от 0,13—0,17 до 0,2%; для кремнефтористого алюминия эти пределы несколько ниже (0,08—0,16), а для кремнефтористого магния убивающая доза несколько больше (0,26%).

Для фторидов цинка и алюминия убивающие дозы выше 0,5%; для кремнефтористого свинца, фтористого калия, фтороборного аммония и фторного хрома убивающие дозы также установлены довольно высокие: 0,4—0,5—0,7%.

Для фтористого натрия предельные дозы 0,15—0,2%; для кремнефтористого 0,13—0,2%; для фтористого аммония 0,14—0,19%.

Таблица 3

Данные о росте домового гриба Coniophora cerebella **на тонких пластинках**

Испытуемый антисептик	Дозировка антисептика в древесине (в % сухой соли к весу сухого вещества древесины)															Предельные дозы
	0,008—0,009	0,01—0,02	0,03—0,05	0,06—0,08	0,09—0,1	0,1—0,15	0,16—0,2	0,2—0,3	0,3—0,4	0,4—0,5	0,5—0,6	0,6—0,7	0,8—0,9	1,0—1,5	1,5—1,8	
Фтористый натрий		+	+	+	+	+	—	—		—	—	—				0,15—0,2
Фтористый калий		+	+			+	+		x							0,19—0,5
Фтористый аммоний		+	+	+		+	—			—	—	—	—			0,14 - 0,19
Фтористое железо		+		+		+	—		—			—				0,13—0,2
Фтористый цинк	+	+	+	+	+				—	+	+					выше 0,55
Фтористый алюминий		+	+	+		+					+					выше 0,6
Фторный хром .		+		+		+						—				0,13—0,7
Кремнефтористый аммоний . . .		+		—		X	—	—	—	—	—	—		—		0,14—0,19
Кремнефтористый натрий		+	+	+	X	+	—	—		—	—		—			0,13 - 0,2
Кремнефтористый магний		+	+	+		+		—	—		—	—			—	0,15—0,26
Кремнефтористый цинк		+	+	—	—	—	+	—		—	—	—		—	—	0,17—0,2
Кремнефтористая медь	+	+	+		X	—	—	—		—	—	—		—		0,1—0,2
Кремнефтористое железо		+	+			+	—	—		—		—		—	—	0,15—0,17
Кремнефтористый алюминий . . .				+			—			—		—				0,08—0,16
Кремнефтористый свинец		+	+	+		+				—	—	—				0,16 - 0,41
Фтороборный аммоний . . .	+	+		+		+	+		—				—	—	—	0,17—0,4

Условные знаки: + прорастание гриба сквозь пластинку.
X—сомнительный результат.
— отсутствие роста гриба.

Если произведем по этим солям сравнительную оценку токсичности всех испытанных препаратов, то в результате можем констатировать, что фтористое железо и кремнефтористые аммоний, железо, алюминий, медь, цинк и магний обладают не меньшими токсическими свойствами, а токсичность всех остальных препаратов несколько ниже.

Полученные нами для фтористого и кремнефтористого натрия предельные дозы довольно близко совпадают с данными, полученными этим методом Е. Я. Шостак и Мокеевой, что служит подтверждением правильности наших опытов. Правда, установленные упомянутыми авторами предельные дозы для фтористого натрия (0,13—0,14) и для кремнефтористого натрия (0,11—0,13) несколько ниже наших, но это, видимо, объясняется тем, что в наших опытах не были испытаны промежуточные дозировки между установленными дозами.

ДАННЫЕ ПО ОПЫТАМ, ПРОВЕДЕННЫМ МЕТОДОМ ДЕРЕВЯННЫХ БРУСОЧКОВ

Ввиду того, что данные, полученные методом тонких образцов, служили только для предварительной оценки испытуемых солей, дальнейшее изучение их в отношении токсичности взятых солей к домовым грибам было продолжено по обычному методу деревянных брусочков.

Пропитанные антисептиками деревянные брусочки подвергались воздействию домовых грибов, предварительно выращенных в колбах.

Как субстрат для выращивания в колбах грибов мы употребляли среду из опилок. В первых опытах приготовление этой среды производилось по способу, описанному Петри и применяемому в микологической лаборатории Центрального н.-и. института промышленных сооружений.

К засыпанным в опытные колбы сосновым опилкам в определенном количестве (смотря по размеру колб) добавлялась измельченная овсяная крупа в количестве 5% по весу и после тщательного перемешивания опилки увлажнялись водою. В последующих опытах опилки приготовлялись без крупы и увлажнение их производилось вытяжкой из ячменных корешков по способу нашей лаборатории. При этом абсолютная влажность среды, согласно методике, доводилась до 400%. Колбы стерилизовались трехкратно текучим паром в автоклаве и затем делались отвивки в них чистых культур грибов. После полного зарастания поверхности опилок мицелием грибов в колбы помещались опытные образцы.

Для приготовления образцов из сосновых отрубков вырезались из заболони бруски, которые затем распиливались на торцевые пластинки размером 0,5×2×3 см, нумеровавшиеся по порядку. После воздушной сушки в лаборатории из каждых пяти пластинок, взятых по порядку, средняя пластинка употреблялась для определения абсолютной влажности древесины, а остальные употреблялись для опытов.

Обработка образцов водными растворами, предназначенных для опытов солей, производилась в различных опытах разными методами: путем пропитки под вакуумом до полного насыщения древесины (т. е. до того момента, когда образцы погружаются в раствор), путем вымачивания в ваннах или путем поверхностной промазки кистями. Имелось в виду одновременно проверить эффективность испытуемых соединений при различных способах обработки ими древесины.

Пропитанные образцы после обсушки их сверху фильтровальной бумагой взвешивались в бюксах, а затем сушились на воздухе, снова взвешивались и помещались на разросшиеся культуры в колбах для опытов по нескольку штук.

Вместе с пропитанными пластинками в каждую колбу клали одну контрольную пластинку, пропитанную дестиллированной водой.

При испытаниях токсичности антисептиков по данному методу, в противоположность методу тонких пластинок, возможность выщелачивания антисептиков из пропитанной древесины здесь не устраняется. Петри в своих опытах для уменьшения выщелачивания укладывал опытные образцы на специальные подкладки. Мы же в своих опытах подкладками не пользовались, имея в виду проверку стабильности взятых антисептиков в условиях выщелачивания.

Оценка токсичности взятых дозировок производилась по развитию мицелия гриба на опытных образцах.

Таким образом, было поставлено несколько серий опытов.

I. Сравнительные опыты с фтористыми и кремнефтористыми солями

В результате ориентировочных опытов, проведенных по методу тонких пластинок, как указано выше выявлены хорошие показатели для фтористого железа и кремнефтористых солей аммония, магния, меди и железа, алюминия и цинка. Эти соли, за исключением двух последних, и были взяты для дальнейших сравнительных испытаний по данному методу.

Кремнефтористый алюминий, полученный только в жидком виде, не представляет большой ценности как антисептик. Об антисептических свойствах кремнефтористого цинка некоторые данные имеются.

Для сравнения одновременно испытывались фтористые соли натрия и аммония. Опыты производились с пленчатым домовым грибом при двукратной повторности.

Для пропитки образцов, проведенной под вакуумом, были взяты растворы этих солей в концентрациях 0,5 и 1%. При этом концентрация солей в древесине колебалась в тех же пределах.

Учитывая, что в условиях данных опытов может происходить выщелачивание антисептиков из древесины, дозировки солей были взяты более высоких концентраций, чем в предыдущих опытах.

Двухмесячные наблюдения за развитием гриба на пропитанных образцах показали следующее (табл. 4).

Контрольные пластинки в большинстве случаев через неделю обрастали пышным войлочным мицелием, уплотнявшимся к концу опытов. На пропитанных 0,5%-ными растворами кремнефторидов пластинках мицелий появлялся через 5—7 дней, иногда позднее; при этом мицелий имел явно угнетенный вид и развивался очень медленно, особенно на образцах, обработанных фтористым натрием и кремнефтористым аммонием и магнием (фиг. 2).

На образцах, пропитанных однопроцентными растворами кремнефторидов, сильно угнетенный мицелий развивался еще слабее и медленнее, и в некоторых случаях следы мицелия наблюдались только в отдельных точках пластинки, как например, при обработке древесины фтористыми натрием и железом и кремнефтористыми аммонием и медью.

Это может свидетельствовать о том, что токсические свойства кремнефтористых аммония и меди и фтористых железа и аммония в отношении пленчатого домового гриба очень близки к токсическим свойствам фтористого натрия.

Если для этих солей в данных условиях предельную дозу можно считать в 1% или несколько больше (поскольку все же наблюдались следы развития мицелия, хотя и угнетенного на образцах), то для кремнефтористых магния и железа эта доза будет еще выше. По данным Буба, предельная доза для кремнефтористого магния выше 1,25%; Петри считает ее ниже 1,1%. Полученные нами данные, таким образом, приблизительно совпадают с данными упомянутых авторов.

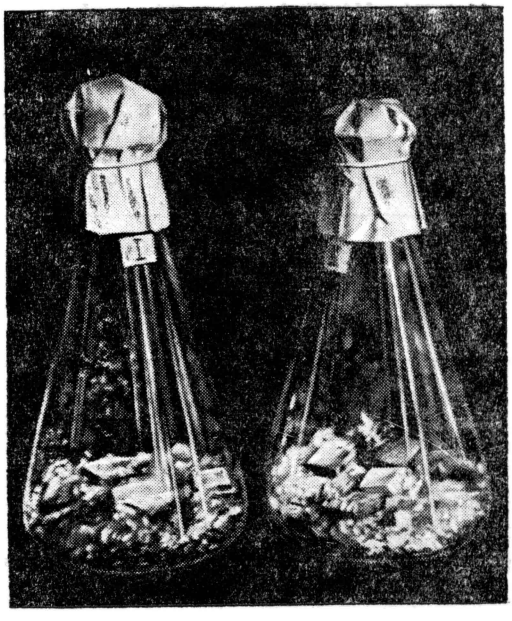
В отношении же фтористых натрия и аммония полученные нами дозы имеют большие расхождения с данными Петри, который устано-

Таблица 4

Данные о росте пленчатого домового гриба на пропитанных различными фторидами и кремнефторидами образцах

Антисептик	Концентрация 0,5%			Концентрация 1,0%		
	Начало роста	Полное обрастание образца	Характер мицелия	Начало роста	Полное обрастание образца	Характер мицелия
Фтористый натрий	В одном случае на 5-й день, в другом через месяц	Через 30—40 дней	Угнетенный паутинистый	Через месяц	Обрастание частичное (очагами)	Очень угнетенный, паутинистый
Фтористый аммоний	На 8—9-й день	Через 30—40 дней	Тонкая пленка с оранжевыми пятнами	На 14-й день	Через 30—40 дней	Беловатая пленка с оранжевыми пятнами
Фтористое железо	На 6—8-й день	Через 12 дней	Тонкая паутинистая пленка	Через 8 дней	Зарастание частичное Во 2-ой повторности рост наблюдался к концу опытов	Угнетенный тонкопаутинистый
Кремнефтористый аммоний	Через 5—7 дней	Обрастание частичное	Угнетенный, тонкопаутинистый	Через 10 дней	В одном случае через месяц, в другом наблюдался рост только очагами	Очень угнетенный, тонкопаутинистый
Кремнефтористый магний	На 5-й день	Через 2 недели	Паутинистый	Через 6—7 дней	Через 3 недели	Паутинистый
Кремнефтористое железо	На 5—7-й день	Через 27 дней	Тонкая пленка, местами с уплотненными оранжевыми пятнами	На 7—14-й день	На 27-й день	Тонкая пленка с оранжевыми пятнами
Кремнефтористая медь	На 5—7-й день	Через 2 недели	Местами уплотненный с оранжевым оттенком	В одном случае через 7 дней, в другом через месяц	Обрастание частичное	Мицелий паутинистый с оранжевыми пятнами снизу
Контроль	На 4-й день	Через 6—7 дней	Пышный войлочный с оранжевым оттенком	На 4-й день	Через 7—10 дней	Плотная войлочная пленка с оранжевым оттенком

вил для первого предельную дозу в 0,7%, а для второго в 0,05%. Особенно большое расхождение имеем для фтористого аммония; это объясняется, повидимому, тем, что в наших опытах произошло сильное выщелачивание фтористого аммония, который обладает очень высокой гигроскопичностью (см. ниже) и сильно вымывается, как отмечает и Петри.



Фиг. 2. Опытные колбы.

Однако следует отметить, что в своих опытах мы не преследовали цели получить абсолютные цифры по предельным дозам для каждого антисептика, а нас интересовала только сравнительная характеристика токсичности взятых солей в отношении фтористого натрия. В силу этого мы не производим детального сравнения результатов своих опытов со всеми данными, имеющимися в литературе по поводу этих солей.

2. Опыты с кремнефторидами аммония и магния

Ввиду того, что в практическом отношении наибольшего внимания заслуживают кремнефтористые соли аммония и магния, как указано ниже, было поставлено несколько серий опытов с этими солями отдельно. При этом варьировался метод обработки древесины растворами этих солей: путем пропитки под вакуумом, вымачивания в горячих ваннах и двукратной поверхностной промазки кистями древесины горячими растворами солей. В первом случае опыты ставились в трехкратной повторности, а в остальных — в двукратной.

Опыты производились тоже с пленчатым домовым грибом. Растворы солей для обработки древесины брали в концентрациях 1, 3 и 5%.

Результаты опытов по развитию гриба на опытных пластинках приводятся в табл. 5 и 6.

Анализ данных по опытам показывает, что во всех случаях на контрольных образцах очень быстро, на 4—5-й день, начинал развиваться мицелий гриба и через 1—2 недели образцы обрастали плотной пленкой гриба.

Таблица 5

Данные о росте пленчатого домового гриба на образцах в опытах с кремнефтористым аммонием

Концентрация	Пропитка под вакуумом			Вымачивание в ванне		Поверхностная обмазка	
	I опыт	II опыт	III опыт	I опыт	II опыт	I опыт	II опыт
Контроль	Через 3 дня начал обрастать мицелием	Через 3 дня начал обрастать мицелием	Мицелий появился через 2 недели	На 4-й день появился мицелий и полностью покрыл образец на 7-й день	Мицелий начал расти на 3-й день, на 7-й день наблюдалось обрастание образца	На 5-й день начал обрастать мицелием	Мицелий появился на 12-й день
1%	Признаки роста угнетенного мицелия (очагами)	Роста мицелия не наблюдалось				Признаки роста мицелия	Роста гриба не наблюдалось
3%	Развития мицелия гриба не наблюдалось						
5%	Развития мицелия гриба не наблюдалось						

Таблица 6

Данные о росте пленчатого домового гриба на образцах в опытах с кремнефтористым магнием

Концентрация	Пропитка под вакуумом			Вымачивание в ванне		Поверхностная обмазка (двукратная)	
	I опыт	II опыт	III опыт	I опыт	II опыт	I опыт	II опыт
Контроль	На 3-й день начал обрастать мицелием	Начал обрастать мицелием на 5-й день	Мицелий появился на 7-й и на 12-й день покрыл всю пластинку	Мицелий появился на 2-й и полностью покрыл весь образец на 7-й день	Мицелий появился на 3-й день, на 7-й день образец оброс мицелием	Мицелий начал расти на 5-й день	Мицелий появился на 13-й день
1%	Роста гриба не наблюдалось	Признаки роста угнетенного мицелия	Роста мицелия не наблюдалось	На 17-й день появился мицелий	Роста гриба не наблюдалось	Признаки роста мицелия	Роста гриба не наблюдалось
3%	Развития мицелия гриба на образцах не наблюдалось						
5%	Развития мицелия гриба на образцах не наблюдалось						

После окончания опытов на образцах обнаружены более или менее заметные следы загнивания древесины. Учета точной потери сухого вещества опытных образцов по некоторым причинам сделать не удалось.

Образцы, обработанные 3%- и 5%-ными растворами антисептиков, остались совершенно не тронутыми грибом. Ни в одном случае развития на них мицелия гриба не наблюдалось. Наоборот, прикасавшийся к пропитанным образцам мицелий субстрата быстро погибал.

Что касается образцов, обработанных 1%-ными растворами, то в некоторых случаях, как указано в таблицах, наблюдались признаки развития на них угнетенного мицелия (главным образом при поверхностной обмазке древесины антисептиками). При этом для кремнефтористого аммония отмечено только в двух случаях появление мицелия на антисептированных образцах (из семи), а для кремнефтористого магния — в трех случаях. Однако загнивания древесины ни в одном случае не обнаружено.

Таким образом, результаты проведенных опытов с кремнефтористыми аммонием и магнием совпадают с результатами предыдущих опытов.

3. Повторные опыты с кремнефтористым аммонием

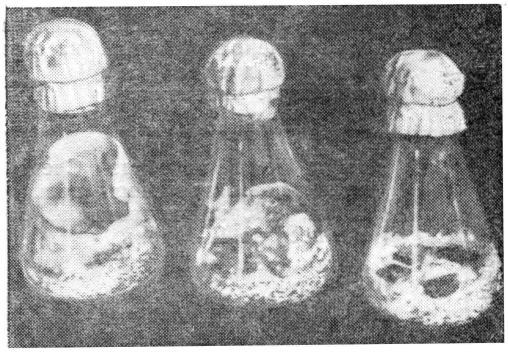
При изучении физико-химического постоянства кремнефтористый аммоний оказался наиболее устойчивой солью (см. ниже). В связи с этим с ним проведены повторные опыты для уточнения вопроса о токсических свойствах в отношении двух домовых грибов Merulius domesticus и Coniophora cerebella.

С этой целью было поставлено 3 серии опытов:

1) с пропиткой образцов под вакуумом;

2) с пропиткой образцов в горяче-холодных ваннах;

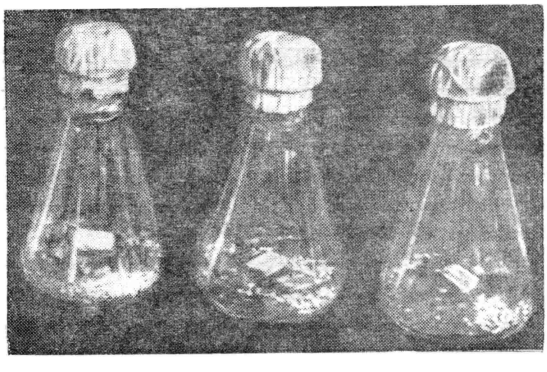
3) с поверхностной обработкой путем промазки предварительно зараженной домовыми грибами древесины.



Фиг. 3. Опыты с грибом Merulius domesticus.

Опыты с пропиткой древесины под вакуумом

Пропитка образцов производилась полная под вакуумом растворами следующих концентраций: 0,5%; 1,0%; 2,0% и 3,0%.



Фиг. 4. Опыты с грибом Coniophora cerebella.

Опыт проведен в 3-кратной повторности параллельно с двумя вышеуказанными домовыми грибами.

На фиг. 3 и 4 представлен рост грибов в опытных колбах.

Данные по развитию мицелия на опытных образцах указаны в табл. 7.

Таблица 7

Развитие домовых грибов на образцах в повторных опытах с кремнефтористым аммонием

Название гриба	Повторность	Концентрация пропиточных растворов				
		Контроль	0,5%	1,0%	2,0%	3,0%
Merulius domesticus	I	На 4-й день на поверхности образца появился мицелий, а через 7 дней образец полностью оброс мицелием	Следы мицелия появились на поверхности образца через 2,5 месяца	Мицелий не развивался		
	II	Тоже	Тоже	Тоже		
	III	Первое появление мицелия отмечено на 4-й день. Через 10 дней образец весь зарос мицелием	Мицелий не развивался на образце	Тоже		
Coniophora cerebella	I	Через 6 дней на образце начал развиваться мицелий, который покрыл его весь на 17-й день	Следы угнетенного мицелия появились на образце через 2 месяца	Следы мицелия появились в одной точке через 2,5 месяца	Мицелий не развивался	
	II	Тоже	Тоже	Тоже	Тоже	
	III	Мицелий на образце появился на 5-й день. На 11-й день весь образец был покрыт войлоком мицелия	Тоже	Тоже	Тоже	

Как видно из таблицы, предельные дозы для кремнефтористого аммония в отношении пленчатого гриба остались в тех же границах, какие выявлены были в предыдущих опытах. При этом мицелий начинал появляться на пропитанных 0,5 и 1,0%-ными растворами кремнефтористого аммония пластинках только через 2—2,5 месяца, т. е., видимо, после выщелачивания антисептика из древесины. В течение 40 дней (срок, установленный для наблюдений за развитием гриба на образцах по данному методу) роста гриба на образцах не наблюдалось, так что в действительности эти дозы надо считать ниже 1%. В отношении гриба Merulius domesticus предельные дозы оказались значительно ниже и лежат между 0,5 и 1,0%.

Опыты с пропиткой в горяче-холодных ваннах

Пропитка образцов была произведена растворами кремнефтористого аммония, взятого в тех же концентрациях, что и в предыдущих опытах. В каждой ванне образцы выдерживались по 30 минут. После пропитки они просушивались на воздухе 2 суток.

Опыты поставлены при двукратной повторности с грибом Merulius domesticus.

В результате 40-дневных наблюдений за развитием мицелия в опытных колбах отмечено: контрольные образцы покрылись пышным мицелием гриба, в то время как пропитанные растворами кремнефтористого аммония образцы были совершенно свободны от мицелия.

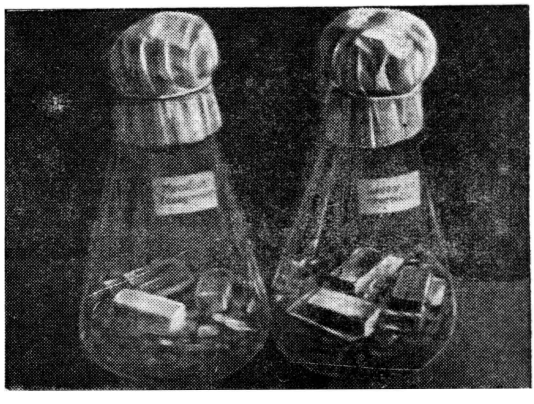
Опыты с обработкой кремнефтористым аммонием предварительно зараженной домовыми грибами древесины

Образцы для проведения опытов были вырезаны из сосновой заболони по продольному сечению бревна размером 1×2×4 см.

После стерилизации их сухим жаром в сушильном шкафу при температуре около 100°С образцы помещались в колбы с чистыми культурами грибов: Coniophora cerebella и Merulius domesticus. В дальнейшем, вынутые из колб зараженные домовыми грибами образцы очищались от мицелия, сушились до воздушно-сухого состояния и подвергались обработке кремнефтористым аммонием.

Опыты были поставлены в двух вариантах.

1-й вариант. Образцы обрабатывались 3%-ным горячим раствором кремнефтористого аммония путем промазки кистями. При этом одна часть образцов промазывалась только один раз, а другая часть была промазана тем же раствором два раза.



Фиг. 5. Опыты с обработкой антисептиком зараженной древесины.

После сушки на воздухе образцы, предварительно простерилизованные над пламенем спиртовой лампы, помещались в стерильные колбы Эрленмейера с увлажненной землей на подкладках из тонких пластинок по 3 штуки (промазанная один раз, промазанная два раза и контрольная, обработанная водой). Повторность опытов двукратная.

В результате наблюдения за состоянием образцов установлено, что через 2—3 дня на контрольных образцах начал прорастать мицелий, а через 5 дней они полностью обросли мицелием грибов.

Через неделю появились признаки угнетенного мицелия на некоторых образцах, обработанных антисептиком один раз, однако мицелий развивался медленно в виде паутинистой прозрачной пленки, которая к концу опытов (через 3 месяца) высохла. На образцах, обработанных два раза, признаков роста домовых грибов не наблюдалось. К концу опытов появился на некоторых из них только Penicilium sp.

На фиг. 5 представлены опытные колбы, в которых легко отличить контрольные образцы, покрытые пленкой проросшего беловатого мицелия, в то время как на опытных образцах мицелия почти незаметно.

2-й вариант. Образцы обрабатывались кистью одно-и 3%-ными растворами (подогретыми до 80°С) по 2 раза. После первой обработки образцы сушились на воздухе. Затем они закладывались в колбы, как описано выше, по 3 образца (контрольная, обработанная 1%-ным раствором и обработанная 3%-ным раствором).

Точно так же, как и в предыдущих опытах, на контрольных образцах (обработанных водой) быстро вырос мицелий грибов. На образцах, обработанных 1%-ным раствором, хотя и появился через 5—6 дней паутинистый мицелий, но развитие его в дальнейшем прекратилось.

На антисептированных 3%-ным раствором образцах отмечено было только появление мицелия плесневых грибов.

В течение 3 месяцев картина не изменилась.

Таким образом, в результате проведенных опытов можно отметить, что двукратная обработка древесины 3%-ным раствором кремнефтористого аммония подавляла развитие мицелия домовых грибов в заражен ной древесине.

Однако в данном случае могло иметь место следующее обстоятельство:

Ввиду высокой первоначальной влажности образцов мицелий гриба мог не проникнуть в глубокие слои, а распространяться только в верхних слоях древесины, в которые проникает антисептик, оказавший на мицелий свое действие.

ВЫВОДЫ

Суммируя результаты всех опытов по испытанию токсичности вышеупомянутых солей в отношении домовых грибов, можем отметить следующее:

1. Предельные дозы, полученные методом тонких образцов, для фтористых солей аммония, железа и кремнефтористых солей аммония, натрия, магния, алюминия, железа, меди и цинка в отношении домового гриба Coniophora cerebella колеблются в тех же пределах 0,1—0,2%, как и для фтористого натрия.

Следовательно, токсические свойства всех перечисленных солей почти одинаковы и близки к токсическим свойствам фтористого натрия.

Токсические свойства фтористых калия, алюминия, фторного хрома, кремнефтористого свинца и фтороборного аммония оказались несколько ниже, убивающие дозы для этих солей в большинстве случаев были выше 0,4—0,5%.

2. При испытаниях токсических свойств антисептиков по методу брусочков в колбах с предварительно выращенными в них грибами наблюдается значительное увеличение предельных доз по сравнению с теми, которые были получены методом тонких образцов для тех же солей, что объясняется, надо полагать, выщелачиванием антисептиков из пропитанных образцов в окружающую среду (увлажненные опилки) и уменьшением концентрации их в древесине.

3. Сравнительные испытания с разными солями, проведенные по методу брусочков с пленчатым домовым грибом, также показали, что кремнефтористые соли аммония и меди и фтористые соли аммония и железа по токсическим свойствам очень близки к фтористому натрию.

Предельные дозы для всех указанных солей были около 1%, для кремнефтористых магния и железа задерживающие дозы оказались выше 1%.

4. В проведенных с тем же грибом и по той же методике сравнительных опытах с кремнефтористыми аммонием и магнием получены лучшие результаты по токсичности для кремнефтористого аммония.

5. Проведенные по методу брусочков с кремнефтористым аммонием параллельные опыты с двумя домовыми грибами показали, что гриб Merulius domesticus более чувствителен к этому антисептику (убивающая доза около 0,5%), чем гриб Coniophora cerebella (убивающая доза около 1,0%).

6. Обработка предварительно зараженной вышеупомянутыми домовыми грибами древесины 3%-ным раствором кремнефтористого аммония один раз или 1%-ным раствором два раза заметно задерживала развитие грибов на опытных образцах. При двукратной обработке 3%-ным раствором в течение трех месяцев роста гриба на образцах не наблюдалось.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ФТОРИДОВ И КРЕМНЕФТОРИДОВ

При изучении физико-химических свойств испытуемых солей мы воспользовались данными Уральского научно-исследовательского химического института, где проводились исследования некоторых фторидов и кремнефторидов, имеющимися указаниями в литературе и, кроме того, для разрешения некоторых вопросов провели исследования в своей лаборатории. Для изучения были взяты главным образом те соли, которые при первых ориентировочных испытаниях токсичности дали положительные результаты. Из них более подробному изучению подверглись кремнефториды аммония, магния, меди и железа.

Лабораторные работы выполнялись ст. научным сотрудником Е. Н. Пинаевской.

Растворимость солей в воде

Все испытанные соли хорошо растворяются в воде и отличаются значительно более высокой растворимостью, чем фтористый натрий, за исключением фтористых цинка и алюминия.

Следует отметить высокую растворимость в воде кремнефторидов: растворимость кремнефтористой меди, например, достигает 49,8 г безводной соли в 100 г воды, растворимость кремнефтористого железа достигает 38,6 г безводной соли в 100 г воды, кремнефтористого магния — 30,7 г безводной соли в 100 г воды, растворимость кремнефтористого аммония 14,0—32,3 г в 100 г воды при различных температурах (табл. 8).

Таблица 8

Данные о растворимости испытанных солей

№ по порядку	Название соли	Температура °С	В растворе содержится	
			безводной соли (г) в 100 г раствора	в пересчете на гидрат, в виде которого приготовлена соль (г) в 100 г раствора
1	Кремнефтористый аммоний	25	18,5	—
	Кремнефтористый аммоний	75	32,25	—
2	Кремнефтористый магний	20	23,53	38,8
	Кремнефтористый магний	60	30,74	50,71
3	Кремнефтористое железо	25	22,40	51,63
4	Кремнефтористое железо	75	38,61	59,69

Таблица 8 (продолжение)

№ п. п.	Название соли	Температура °С	В растворе содержится: безводной соли (г) в 100 г раствора	в пересчете на гидрат, в виде которого приготовлена соль (г) в 100 г раствора
4	Кремнефтористая медь	25	46,60	71,04
	Кремнефтористая медь	75	49.81	75,93
5	Кремнефтористый цинк	20	35,16	53,5
	Кремнефтористый цинк	80	40,95	62,33
6	Кремнефтористый свинец	20	68,97	83,18
	Кремнефтористый свинец	80	81,06	97,73
7	Фтористый аммоний	20	45,25	—
	Фтористый аммоний	80	54,05	—
8	Фтористый калий	20	48,70	—
	Фтористый калий	80	60,01	—
9	Фтористое железо	25	6,04	8,94*
	Фтористое железо	75	12,54	18,55
10	Фтористый алюминий	20	0,46	0,76
	Фтористый алюминий	80	0,98	1,61
11	Фтористый цинк	25	1,99	3,37*
	Фтористый цинк	75	2,39	4,06
12	Фторный хром	20	4,07	6,09
	Фторный хром	80	6,22	9,30
13	Фтороборный аммоний	25	20,53	—
	Фтороборный аммоний	75	40,3	—

* Данные по растворимости этих солей ориентировочны.

Устойчивость водных растворов

Об устойчивости водных растворов исследуемых солей имеем следующие данные.

Наименее устойчивым в водных растворах из кремнефтористых солей является кремнефтористый свинец, который в большой степени подвергается гидролизу даже при комнатной температуре, и кремнефтористый магний, для которого при температуре выше 60° начинается гидролитическое расщепление и выделяется осадок.

Кремнефтористые соли меди и железа устойчивы в водных растворах при нагревании до 75°.

Кремнефтористый аммоний является совершенно устойчивым от 0° до температуры кипения раствора.

Точно так же фтористые аммоний и калий, фторный хром и фтороборный аммоний являются довольно устойчивыми в водных растворах.

Для фтористого железа и цинка имеются указания (Mellor) о недостаточной устойчивости их водных растворов, как то отмечено и при наших опытах в отношении железа.

Устойчивость солей на воздухе

В отношении устойчивости этих солей на воздухе имеются следующие сведения:

1. Фтористое железо по Kestner'у начинает разлагаться частично при 100°С и выше (происходит дегидратация соли).

2. По данным УНИХИМ, кремнефторид магния при 60°С теряет кристаллическую воду и при 80°С начинает разлагаться.

3. Кремнефтористый аммоний является вполне устойчивым к высоким температурам и сублимируется без разложения.

4. Относительно кремнефтористой меди сведения довольно разноречивы. Имеются указания о том, что гидрогидрат теряет до 14,5% воды при нагревании до 100°С, в другом случае отмечается, что потеря воды начинается при 95°С.

5. Относительно кремнефтористого железа сведений совсем не имеется.

Для уточнения и проверки этого вопроса были проведены соответствующие опыты с кремнефторидами аммония, железа и меди.

В маленькую колбочку (≈ 25 г) бралась навеска испытуемой соли (3 г); колба помещалась в маленький термостат, обогреваемый спиртовой лампой. Температура воздуха в термостате регистрировалась термометром, укрепленным в той же плоскости и вблизи дна колбочки. Через слой соли пропускался сухой воздух со скоростью около 0,5 литра в час.

Выделяющиеся пары SiF_4 улавливались пробулькиванием через воду в пробирке, к которой был прибавлен метил-оранж. Пары воды улавливались хлористым кальцием.

Проведенные таким образом испытания с кремнефтористым железом и медью показали, что обе соли вполне устойчивы при нагревании до температуры 60 и 80°С. При 100—105°С начинается разложение солей, но очень слабое, так как при пробулькивании воздуха, насыщенного продуктами разложения соли, через воду, окрашенную метил-оранжем, наблюдалось очень слабое изменение окраски.

Обезвоживание соли протекает достаточно заметно В опытах с кремнефтористой медью в течение получаса при указанной температуре наблюдалась потеря воды в количестве 0,96% по отношению к весу соли, а в опытах с кремнефтористым железом потеря воды за это же время составляла около 0,2%, т. е. отдача воды в последнем случае протекает в несколько меньшей степени по сравнению с первым препаратом.

Опыты с кремнефтористым аммонием подтвердили данные об его устойчивости при повышении температуры до 175°С. При данной температуре соль начинала возгоняться, но весьма незначительно.

Устойчивость солей в присутствии кислот и щелочей

Растворы всех указанных выше фтористых и кремнефтористых солей в присутствии кислот устойчивы и разлагаются только при выпаривании при высокой температуре.

Растворы кремнефтористых солей при действии щелочей разлагаются с выделением осадка кремнекислоты.

Растворы фтористых аммония, калия, алюминия, фторного хрома и фтороборного аммония, по имеющимся данным, в присутствии небольших количеств щелочей, повидимому, устойчивы. Растворы фтористого железа и цинка не устойчивы.

Устойчивость кремнефтористых солей в растворах бикарбоната кальция

Исследование устойчивости кремнефтористых солей в растворах бикарбоната кальция произведено в связи с тем, что в производственных условиях пропитанная древесина часто подвергается действию

вод, содержащих бикарбонат кальция, под влиянием которого может произойти разложение кремнефтористых солей и замещение натрия кальцием, т. е. в пропитанной древесине может отложиться нерастворимый фтористый кальций. С целью выяснения этого вопроса и поставлены данные опыты.

При проведении опытов мы придерживались методики, описанной Гартманом и Волгиной.

Помещенная в стаканчик навеска соли заливалась раствором, содержащим по анализу 1,02 г $CaHCO_3$ в литре.

Опыты производились при температуре около 15°С.

Через сутки производилась нейтрализация бикарбоната кальция соляной кислотой и определялось содержание соли по SiF_6'' следующим способом. К раствору добавлялся в избытке KCl и несколько капель HCl; производилось тщательное перемешивание, через 1—2 часа к раствору прибавлялся спирт в отношении 1:1.

Через час осадок кремнефтористого калия отфильтровывался, промывался полуспиртовым, насыщенным хлористым калием, раствором и переносился затем с фильтром в колбу, после чего производилось титрование 1N едкой щелочью в присутствии фенолрота до устойчивой при нагревании розовой окраски.

В результате опытов установлено, что содержание SiF_6'' во взятых навесках для исследованных солей в большинстве случаев довольно близко совпадает с теоретически высчитанным. Это свидетельствует о том, что практически в данных растворах бикарбоната кальция кремнефтористые соли не разлагаются (табл. 9).

Таблица 9

Данные по изучению устойчивости кремнефтористых солей в растворах бикарбоната кальция

№ п.п.	Название соли	Содержание SiF_6'' во взятой навеске соли	
		теоретически вычисленное	по анализу
1	Кремнефтористая медь	0,121	0,119
2	Кремнефтористое железо	0,116	0,114
3	Кремнефтористый магний	0,128	0,122
4	Кремнефтористый аммоний . . .	0,198	0,201

Корродирующее действие растворов кремнефтористых и фтористых солей на металл

Одним из требований, предъявляемых к антисептикам, должно быть то, чтобы антисептические растворы не оказывали вредного влияния на металлические части в деревянных конструкциях и пропиточную аппаратуру. Для выяснения этого вопроса и были поставлены сравнительные опыты по устойчивости железа в растворах кремнефтористых и фтористых солей.

Для испытаний были взяты 3%-ные растворы фтористых аммония, натрия, железа и кремнефтористых аммония, магния, железа и меди.

При проведении опытов в основном мы придерживались методики, описанной Гартманом.

Для опытов употреблялись пластинки из котельного железа с поверхностью каждой пластинки 11,3 см².

Перед опытом пластинки обрабатывались 10%-ным раствором соляной кислоты, затем промывались дестиллированной водой, спиртом и эфиром и взвешивались. После этого подвешенные на нитях пластинки опускались в растворы вышеупомянутых солей, налитых в химические стаканчики.

Опыты производились при комнатной температуре (16—18°С) в течение 15 дней.

После испытаний пластинки промывались водой и обрабатывались в кипящем растворе лимонной кислоты для снятия окиси железа, затем снова промывались водой, спиртом и эфиром и взвешивались. Данные по учету действия растворов на опытные пластинки железа и убыли их веса приводятся в табл. 10.

Таблица 10

Устойчивость железа в отношении коррозии под влиянием действия 3%-ных водных крастворов ремнефтористых и фтористых солей

№ п. п.	Название раствора	Убыль в весе (г/м² час)	Характер поверхности пластинки после экспозиции	Устойчивость по шкале
1	Кремнефтористая медь	2.2	Отчетливые следы коррозии	Сравнительно устойчиво
2	Кремнефтористое железо	0,5	Слегка коррозировано	Устойчиво
3	Кремнефтористый магний	0,1	Едва заметные следы коррозии (поверхность гладкая)	Устойчиво
4	Кремнефтористый аммоний	0,2	Слабо заметные следы коррозии	Устойчиво
5	Фтористый натрий	0,07	Поверхность блестяще-серебристая	Вполне устойчиво
6	Фтористый аммоний	0,08	Едва заметные следы окиси железа	То же
7	Фтористое железо	Не учтено	Признаки сильной коррозии	Неустойчиво
8	Водопроводная вода	0,06	Следов коррозии почти незаметно (поверхность гладкая)	

Таким образом, в результате проведенных ориентировочных опытов установлено:

1. Наиболее устойчивым испытуемое железо оказалось в растворах фтористого аммония и натрия.

2. В растворах кремнефтористых солей аммония, магния и железа испытуемый металл показал почти одинаковую удовлетворительную степень устойчивости.

3. В растворах кремнефтористой меди можно отметить только сравнительную устойчивость железа.

4. В опытах с фтористым железом происходило разложение соли, выделение осадка и наблюдалась сильная коррозия металлических пластинок.

Следует при этом отметить, что фтористый натрий дал почти такие же результаты, как водопроводная вода. Это обстоятельство подчеркивал в своих опытах и Гартман.

Гигроскопичность

Для испытания гигроскопических свойств изучаемых солей были взяты навески на часовые стекла, которые выдерживались при комнатной температуре в течение 12 дней, а затем соли снова взвешивались. В результате выявилось, что кремнефтористые аммоний и магний негигроскопичны, так же как и фтористый натрий.

В отношении кремнефтористой меди и цинка из литературы известно, что при хранении на воздухе они частично обезвоживаются. Это подтвердилось и в наших опытах для меди, где наблюдалась в конце опытов потеря в весе.

Кремнефтористое железо на воздухе окисляется, что можно было наблюдать по пожелтению соли и прибавке ее в весе.

Сильное окисление соли на воздухе наблюдалось и для фтористого железа. Фтористый аммоний является очень неустойчивой солью и быстро расплывается на воздухе.

Выщелачивание антисептиков из пропитанной древесины

Главным недостатком всех воднорастворимых антисептиков является их сильное выщелачивание из древесины, в том числе вымыванию подвергается и фтористый натрий; на это указывают в своих работах по данному вопросу Гартман, Попов и др. Любопытным представлялось в связи с этим проследить также, насколько сильно вымываются из древесины взятые для наших исследований соли, в частности кремнефтористые (в этом отношении не исследованные). С этой целью были поставлены ориентировочные опыты по изучению выщелачивания кремнефтористых солей аммония, магния, железа и меди из пропитанной древесины.

Указанные опыты проводились с двукратной повторностью. При проведении их мы придерживались общих принципов методики вышеупомянутых авторов.

Древесные образцы размером 1 × 2 × 4 см, предварительно просушенные и взвешенные, пропитывались 3%-ными растворами указанных выше кремнефторидов до полного насыщения древесины. По величине привеса образцов после пропитки высчитывалось количество поглощенной соли.

После довольно продолжительной (около месяца) сушки их на воздухе при комнатной температуре образцы помещались в стаканчики и заливались определенным количеством дестиллированной воды. Для того, чтобы препятствовать всплыванию образцов, сверху на них укреплялся груз из стеклянных пластинок.

Таблица 11

Данные о выщелачивании солей из пропитанной древесины

Название соли	Повторность	Количество соли, обнаруженное в промывных водах, в % к количеству, поглощенному пластинкой при пропитке					
		1	2	3	4	5—7	1—7
Кремнефтористая медь	I	80,1	9,5	1,3	0,1	нет	91,0
	II	78,2	9,6	1,3	нет	0,1	89,2
Кремнефтористое железо	I	79,2	7,2	0,6	0,3	0,2	87,5
	II	71,1	7,1	0,5	0,3	0,1	79,1
Кремнефтористый магний	I	56,8	8,1	1,6	0,5	0,3	67,3
	II	52,7	8,6	1,6	нет	0,3	63,2
Кремнефтористый аммоний	1	80,8	4,3	0,3	0,1	0,15	85,65
	II	81,0	4,3	0,1	0,1	нет	85,50

Образцы подвергались вымачиванию в течение трех дней, после чего вода с выщелочившимся антисептиком сливалась для определения количества последнего, а в стаканчик с образцом наливалась новая порция воды.

Таким образом, проведено 7 вымываний. Определение SiF_6'' в вымывных водах производилось по методике, описанной выше. Результаты по выщелачиванию приведены в табл. 11.

Анализ данных показывает, что наибольшее количество соли во всех случаях выщелочилось во время первого трехдневного вымачивания образцов. В последующих порциях вымывных вод количество антисептиков резко уменьшается и продолжает уменьшаться с каждым разом. Последние три порции вымывных вод для определения антисептиков пришлось соединить вместе ввиду очень незначительных количеств имевшихся в них солей.

Таким образом, при вымачивании пропитанной древесины в воде эти соли легко выщелачиваются, как и следовало ожидать. При этом наибольший процент выщелоченной соли получен для кремнефтористой меди, а наименьший — для кремнефтористого магния.

Кремнефтористые аммоний и железо выщелачиваются почти в одинаковой степени.

Таблица 12

Сводка данных о физико-химических свойствах некоторых кремнефтористых солей

Название соли	Гигроскопичность	Растворимость в воде при 20—25°С / Безводные соли (г/100 г раств.)	Устойчивость солей на воздухе при нагревании	Устойчивость водных растворов	Устойчивость железа в отношении коррозии в водных растворах	Выщелачиваемость водных растворов из древесины
Кремнефтористый аммоний	Негигроскопичен	18,5	Вполне устойчив (начинает возгоняться при Т° 175°)	Вполне устойчив при Т° от 0° до Т° кипения	Устойчиво	Довольно сильное выщелачивание
Кремнефтористый магний	Негигроскопичен	25,58	При 60°С теряет кристаллизационную воду. При 80° начинает разлагаться	Устойчив в интервале Т° от 0 до 60°. При более высоких Т° происходит гидролиз	Устойчиво	Выщелачивается в меньшей степени, чем остальные соли
Кремнефтористое железо	Окисляется на воздухе	33,40	Устойчиво при Т° 60—80°С. При 100—105° начинается разложение	Устойчиво при Т° от 0 до 75°	Устойчиво	Довольно сильное выщелачивание
Кремнефтористая медь	—	46,60	То же	То же	Сравнительно устойчиво	Очень сильное выщелачивание

ВЫВОДЫ ПО СРАВНИТЕЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЗЯТЫХ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ ФТОРИДОВ И КРЕМНЕФТОРИДОВ

На основании сравнительного изучения химико-физической устойчивости взятых для опытов солей, произведем оценку их антисептических свойств:

1. При сравнении с фтористым натрием, взятым нами в качестве стандартного антисептика, почти все исследованные соли, за исключением фтористых алюминия и цинка, имеют перед ним большое преимущество, а именно: значительно более высокую растворимость в воде.

2. Кремнефтористые свинец и алюминий и фтористые железо, цинк и алюминий ввиду неустойчивости солей, а также недостаточно высокой растворимости фтористых цинка и алюминия в воде, надо считать непригодными для применения в качестве антисептиков.

3. Фтористый аммоний имеет весьма существенный недостаток — повышенную гигроскопичность, как отмечено было выше. В силу этого для употребления в чистом виде фтористый аммоний также мало пригоден.

4. Кремнефториды аммония, магния, железа и меди, подвергнутые нами более детальному изучению, чем другие взятые соли, показали довольно высокие антисептические свойства (табл. 12).

На первое место среди этих кремнефторидов следует поставить кремнефтористый аммоний, хорошо растворимый в воде и вполне устойчивый в водных растворах и на воздухе при повышенной температуре и влажности; на второе — кремнефториды железа и меди; на третье—кремнефтористый магний, который менее других солей устойчив в водных растворах.

Кремнефтористый цинк, являющийся довольно устойчивой солью, нами подробно не изучался, поскольку в литературе имеются некоторые указания о возможности применения его в качестве антисептика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате всех проведенных исследоваиий по изучению токсических и физико-химических свойств различных фторидов и кремнефторидов можно сделать следующие выводы:

1. Кремнефтористый аммоний, достаточно высоко токсичный в отношении грибов и проявляющий достаточную физико-химическую стойкость, вполне может быть использован как антисептик для химической обработки древесины в целях защиты ее от загнивания.

2. По сравнению с кремнефтористым аммонием антисептические свойства кремнефтористых солей меди, железа, магния и фтористого железа несколько ниже, но при соблюдении некоторых условий при производстве работ эти соли также могут быть использованы для антисептирования древесины.

3. Все отмеченные выше соли показывают высокую растворимость в воде. Это создает возможность употреблять для обработки древесины концентрированные растворы этих солей и применять их для консервирования влажной древесины, что особенно важно в условиях современного строительства.

Перспективы для изготовления на Урале перечисленных выше кремнефтористых солей имеются.

В практическом отношении наибольший интерес представляет кремнефтористый аммоний, если учесть результаты проведенных исследований.

Петри, работавший над изучением токсичности фтористого аммония и динитрофенолята аммония, высказал предположение, что при наличии в молекуле антисептика легко усвояемой грибом группы, в данном случае аммонийной группы, токсичность антисептиков сильно повышается. Если придерживаться этой гипотезы, то кремнефтористый аммоний должен также являться весьма токсичным антисептиком. Вопрос этот, разумеется, нуждается в дальнейшей проработке. С другой стороны, наличие аммонийной группы в этом антисептике создает предпосылки в отношении повышения огнестойкости обработанной им древесины.

Таким образом, использование кремнефтористого аммония для антисептирования древесины представляется вполне целесообразным.

При массовом производстве стоимость этой соли, надо полагать, не будет особенно превышать стоимость фтористого и кремнефтористого натрия.

В дальнейшем необходимо продолжить исследования этих солей по уточнению стабильности их токсических свойств в отношении различных домовых грибов в различных условиях, проработать способы практического применения их как антисептиков и проверить действие их в производственной обстановке.

ЛИТЕРАТУРА

Проф. Ванин С. И. Биологические методы испытания антисептиков, употребляемых для предохранения дерева от гниения. Труды Научно-технического Комитета ГКПС, вып. 18, 1926.

Проф. Ванин С. И. Методы исследования грибных болезней леса и повреждений древесины. Гослестехиздат, 1934.

Бреццано А. Итальянский способ тонких образцов (Бреццано) для определения антисептической силы веществ, служащих для консервирования дерева. «Rivista Tecnica dello Ferroria Italiane», v. 49, № 3, 1936.

Бреццано А. Еще об определении антисептической силы веществ, служащих для консервирования дерева. «Rivista Tecnica dello Ferroria Italiane», v. 50, № 3, 1936.

Инж. А. Н. Гартман, А. М. Михайлова, Л. М. Волгина, Е. Н. Бакушинская. Выщелачивание антисептиков из пропитанной древесины. Сборн. № 16 Н.-и. ин-та пути НКПС. М. 1932.

Гартман А. Н., Бакушинская Е. Н., Михайлова А. М. Изучение фтористонатровых антисептиков. Сборн. № 9 Центр. н.-и. ин-та материалов НКПС.

Инж. Гартман А. Н., инж. Волгина Л. М. Корродирующее действие на металл древесных антисептиков. Сборн. № 29 Н.-и. института пути НКПС. Консервирование древесины, М. 1938.

Каракулин Б. П. К вопросу о методах испытания антисептиков, употребляемых при борьбе с домовыми грибами. «Советская ботаника» № 2, 1939.

Курсанов Л. Микология.

Лекторский Д. Н. Пропитка древесины. Гослестехиздат, М. 1940.

Макеева Е. И. Диффузионные методы пропитки древесины и их значение. «Строительная промышленность», 1940.

Инж. Малькe и инж. Трошель. Консервирование древесины, М. 1930.

Шостак Е. Я. Наиболее рациональный метод испытания токсической силы веществ, служащих для консервирования древесины. Сборн. Н.-и. ин-та пути и строительства НКПС, 1939.

Оршанская В. Н. Сравнительное испытание водных антисептиков на дереве и на искусственной питательной среде. Сборн. 20. Н.-и. ин-та пути НКПС, 1932.

Проф. Попов К. А. и Цешинская Н. И. Методика испытания действия антисептиков на дереворазрушающие грибы. Сборн. № 17 Центр. ин-та научных исследований и реконструкции железного пути НКПС. М. 1932.

В. Н. Петри. Изыскание новых антисептиков и способов антисептирования древесины. Стройиздат Наркомстроя, 1940.

Пинаевская Е. И. Равновесие в системах NH_4BF_4—H_2O и $(NH_4)_2SiF_6$—H_2O. Журн. Общей химии, т. XV, 269, 1945.

Пропитка крепежного леса, Сборн. статей Научно-техн. Совета каменноугольной пром-сти, 1932.

Проф. Флеров, проф. Попов и Мышенков. Новые методы борьбы с домовыми грибами. Сборн. № 34. Н.-и. ин-та пути НКПС, М. 1934.

Ятлов и Пинаевская Е. И. Растворимость кремнефторидов магния, цинка и свинца. Журн. Общей химии № 8, 1938.

Наумов Н. А. Болезнь овощных и садовых растений, 1931.

Демидова З. А. К вопросу изучения методов защиты древесины от загнивания. Рефераты работ, выполненных в Институте Биологии УФАН СССР, 1945.

Мартин Г. Научные основы дела защиты растений, М.-Л. 1931.

Голдин М. М. Антисептическая защита деревянных конструкций, 1945.

Ефимов А. Л. Справочник по применению ядов для борьбы с вредителями и болезнями с.-х. растений, 1945.

Заринг И. И. и Попова Г. П. Выделение и улавливание фтора при производстве суперфосфата на Воскресенском суперфосфатном заводе. Труды Н.-и. института по удобрениям и инсектофунгисидам, вып. 125 «Инсектофунгисиды», 1935.

Соколова Г. В. Растворимость фтористого натрия в углекислом натрии, двуглекислом натрии и смеси этих солей. Труды Н.-и. института по удобрениям и инсектофунгисидам, вып. 125. «Инсектофунгисиды», 1935.

Bub-Bodmar und Tilger. Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Berlin, 1922.

Falck. Hausschwamm-Forschungen.

Malencowic. Die Holzkonservierung im Hochbaue, 1907.

Mellor. A comprehensive treatise on inorganie and theoretical chemistry, 1930.

Netzsch. Die Bedeutung der Fluorverbindungen für die Holzkonservierung, 1909.

Liese. Einheitliche Prüfverfahren von Holzschützmitteln gegen Fäulns und Insekten. Chemische Fabrik, № 5—6, Februar 1, 1939.

З. А. ДЕМИДОВА

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХРОМОВЫХ И ХРОМОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СТОЙКОСТИ ОБРАБОТАННОЙ ИМИ ДРЕВЕСИНЫ В ОТНОШЕНИИ ДОМОВЫХ ГРИБОВ

Размеры строительства на Урале ежегодно увеличиваются. При этом перед строительной промышленностью ставится задача не только количественного, но и качественного роста.

В связи с этим особо важное значение приобретает вопрос о предохранении древесины в конструкциях от преждевременного разрушения. Одним из средств предохранения древесины в строениях от загнивания является предварительное антисептирование ее. Однако строительство не обеспечено полностью антисептиками.

Применяемые для этой цели химикаты в большинстве дефицитны, особенно фтористые препараты, водными растворами которых, однако, чаще всего приходится пользоваться в строительстве в связи с недостатком сухой древесины.

В силу этого вопрос изыскания наиболее совершенных и доступных в местных условиях антисептиков приобретает большой практический интерес, особенно на Урале, представляющем мощную химическую базу.

В связи с этим и была проведена настоящая работа по изучению токсических свойств различных двухромовых и хромовых солей в отношении домовых грибов и выявления возможностей использования их в качестве антисептиков.

Предпосылкой к изучению хромовых соединений послужили следующие соображения:

1. Выработка хромовых солей на Урале производится в большом количестве, что при положительных результатах опытов позволит рассчитывать на возможность их использования в качестве антисептиков для обработки древесины с целью предохранения ее от гниения.

2. В жидких отходах производства остается некоторое количество хромовых соединений, которые в случае пригодности их для пропитки древесины могут служить весьма дешевым пропиточным средством.

3. Хромовые соли хорошо растворимы в воде, что является большим преимуществом их перед фтористым натрием.

4. Наконец, хромовые соли не оказывают вредного влияния на металл, в противоположность другим антисептикам, вызывающим коррозию металлов. В технике консервирования это является ценным свойством.

Относительно применения хромовых соединений для консервирования древесины можно указать на некоторые патенты, так например, патент Мурмана предлагает пропитывать древесину водными растворами двухромовокислых солей меди, церия, хрома, цинка и алюминия, в результате чего в дереве образуются труднорастворимые осадки основных

хромовых солей. Другой патент Бюхнера предлагает кипятить древесину в течение нескольких часов при давлении в 2—3 атмосферы в водном растворе хромовых квасцов.

Имеются другие предложения применения хрома в различных смесях и с различными добавлениями, например, путем двойной пропитки с древесно-креозотовым маслом, чтобы создать труднорастворимые мыла.

В предложенном С. Т. Бернацким антисептике «смолохроме» водный раствор хромовокислого натрия смешивается в определенной пропорции с древесной смолой (хвойной), обработанной предварительно едким натром. Однако широкого распространения эти способы не имели, очевидно вследствие сложности их и дороговизны.

Благодаря способности предохранять поверхность железа от окисления и разрушения органическими веществами, двухромовокислые соли вводят во многие пропиточные препараты в качестве пассиваторов, как например, в триолит и др.

В отношении антисептических свойств хромовых соединений имеются данные Б. Ф. Копытковского (1926), который в результате своих исследований отмечает высокую токсичность двухромово-и хромовокислых солей щелочных металлов в отношении плесневых грибов и более низкую токсичность в отношении настоящего домового гриба. Для хромовых квасцов Б. Ф. Копытковский отмечает слабые токсические свойства, о чем имеются также указания в сводке Мальке и Трошель (1930).

Ввиду того, что вышеупомянутые исследования велись, главным образом, в отношении плесневых грибов и на искусственной среде, представлялось целесообразным провести более полное изучение токсических свойств хромовых соединений в отношении домовых грибов, учитывая вышеприведенные мотивы. С этой целью и была проведена настоящая работа по изучению токсических свойств наиболее дешевых продуктов уральского хромпикового завода; бихромата натрия и хромовых квасцов в отношении домовых грибов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод испытаний на искусственной питательной среде

Стандартным методом испытания токсичности антисептиков в отношении домовых грибов долгое время считался метод испытания на искусственной агар-агаровой питательной среде, в пробирках, в которые добавляется антисептик в различных дозах и затем засевается испытуемый гриб. По росту гриба делается заключение об активности испытуемого вещества и выявляются так называемые «предельные дозы», выраженные в виде интервала между двумя соседними дозами, из которых на меньшей еще наблюдается рост гриба, а на большей гриб уже не растет.

Эти предельные дозы и служат характеристикой испытуемого вещества.

Имеющиеся в литературе данные о токсичности различных антисептиков получены в большинстве случаев по этому способу. Поэтому в нашей работе первые ориентировочные испытания токсичности взятых для опытов веществ проведены были по этой методике.

Для работы мы пользовались средой, принятой в нашей лаборатории для выращивания и сохранения чистых культур домовых грибов и проведения опытов, приготовленной на водной вытяжке из сухих корешков проросшего ячменя с добавлением сахарозы (4%) и 2% агар-агара.

Культивирование грибов велось в бактериологических пробирках.

Приготовленная вышеописанным способом питательная среда разливалась в пробирки в одинаковом количестве (6 см³) и стерилизовалась под давлением в 1 атмосферу в течение 15 минут. После стерилизации в жидкую среду вводилось посредством стерильных пипеток испытуемое соединение в виде водного раствора в одинаковом количестве во все пробирки (3 см³).

Чтобы создать необходимые концентрации испытуемого антисептика в среде, растворы его обычно брали различной крепости. Крепость растворов подбиралась для каждого случая отдельно по следующей формуле:

$$C = \frac{(a + bx)y}{b \quad x},$$

где:

C — искомая крепость раствора или эмульсии в процентах;
a — вес питательной среды в граммах (до прибавления антисептика);
b — удельный вес раствора антисептика или эмульсии;
x — количество раствора антисептика или эмульсии;
y — желаемая концентрация антисептика в питательной среде в процентах.

После прибавления антисептика содержимое пробирок тщательно перемешивалось путем встряхивания пробирок в течение 3 мин. и затем пробирки охлаждались в наклонном положении для получения косой поверхности среды.

Далее, делались отвивки гриба в виде небольших одинаковой величины (2×2 мм) кусочков пленки мицелия из одного и того же заранее выращенного штамма чистой культуры гриба.

Для сравнения в каждой серии опытов ставилось по два контрольных опыта, где выращивание грибов велось только на питательной среде без добавления антисептика

Каждая серия опытов ставилась при двукратной повторности.

Испытания производились в течение месяца в условиях комнатной температуры, которая колебалась в пределах 15—20°С.

Над скоростью и характером роста отвитых грибов производились регулярные наблюдения и фотосъемки опытных пробирок через определенные промежутки времени.

Таким образом, устанавливались предельные дозы и производилась предварительная оценка токсичности взятых для испытаний соединений.

Ввиду того, что предельные дозы, установленные на искусственной питательной среде, нельзя непосредственно перенести в практику антисептических работ, дальнейшие испытания токсических свойств испытуемых солей и установление практических дозировок производилось на древесине.

Методика испытаний на древесине

Методы испытаний токсичности антисептиков на древесине довольно разнообразны. Сущность большинства из них сводится к следующему: пропитанные антисептиком небольшие брусочки древесины подвергаются действию грибов в стерильной обстановке, чаще всего в колбах Эрленмейера, где предварительно выращивается чистая культура испытуемого гриба; контролем служат образцы, не обработанные антисептиком. Токсичность антисептиков определяется по росту гриба или изменениям в механической прочности и потерям сухого вещества опытных образцов. Таким образом, выявляются минимальные дозы испытуемых антисептиков, предохраняющие дерево от разрушения.

Имеется несколько вариантов в методике предварительного выращивания грибов в колбах, которое производится на агаризированной

искусственной питательной среде (способы Фалька, Петерса, Ванина, Миллера и др.) или на увлажненных опилках с добавлением питательных веществ (метод ВИАМ, ЦНИИПС), либо на увлажненной земле с древесными опилками (способ Попова и Цешинской), принятых в лаборатории НИИПС.

В нашей работе мы ставили опыты параллельно с выращиванием чистых культур домовых грибов на различных субстратах для сравнения.

Искусственная агаровая среда для опытов применялась того же состава, как и в предыдущих опытах в пробирках. Среда разливалась в эрленмейеровские колбы (объемом 500 см^3) по 100 см^3 и стерилизовалась обычным способом, как указано выше.

Для выращивания чистых культур на земле брали огородную землю, которую высушивали на воздухе, тщательно просеивали, затем насыпали по 100 г в такие же колбы и увлажняли водою в количестве 80 см^3 на колбу; сверху клали по две древесные пластинки, после чего производили стерилизацию колб под давлением в 1 атмосферу по 20 минут 2—3 раза через день.

Субстрат из опилок приготовлялся по видоизмененному нами способу. Сухие сосновые опилки насыпались в колбы в количестве 10 г, увлажнялись солодовой вытяжкой с добавлением сахарозы (4%) из расчета по 30 см^3 на колбу и подвергались стерилизации под давлением, как и в предыдущем случае.

На приготовленную одним из вышеперечисленных способов среду в колбах делались отвивки грибов из одной и той же культуры для каждой серии опытов. После того как мицелий гриба разрастался по всей поверхности субстрата, в колбы помещались для испытания обработанные испытуемым веществом древесные пластинки в количестве 3—4 шт., из которых одна была контрольной.

Контролем служили образцы, обработанные водой таким же способом, каким производилась обработка антисептиками. Перед закладкой в опытные колбы производилась стерилизация образцов путем быстрого проведения через пламя спиртовой лампы.

Предназначенные для опытов образцы древесины вырезались из заболони сосны.

В опытах с пропиткой древесины хромпиком натрия образцы вырезались вдоль волокон длиной 4 см, шириной 2 см и толщиной 0,3 см; в остальных опытах, по примеру лаборатории Института Пути, пластинки вырезались поперек волокон размером $3 \times 2 \times 0{,}3$ см.

Воздушно-сухой вес таких пластинок равнялся приблизительно 1 г.

В опытах с поверхностной обмазкой древесины антисептиками употреблялись образцы большого размера $1 \times 2 \times 3$—4 см.

Обработка образцов антисептиками производилась путем пропитки их в горячих ваннах или путем поверхностной промазки древесины кистями.

Пропитка пластинок хромовыми солями производилась путем вымачивания их в водных растворах различных концентраций при нагревании до 60—70°С, до увеличения веса пластинок наполовину. Пропитка длилась 30—40 минут и за это время пластинки довольно равномерно пропитывались антисептиком во всю толщу образца.

Исходя из количества поглощенного пластинкой раствора и его концентрации, определялось количество введенного в пластинку антисептика и затем по отношению к первоначальному весу сухого вещества высчитывались концентрации антисептика в древесине.

Путем вымачивания пластинок в растворах разных концентраций изменялось содержание антисептика в древесине,

Вынутые из ванн образцы обсушивались фильтровальной бумагой, взвешивались и высушивались в лаборатории до воздушно-сухого состояния, после чего закладывались в опыты.

Поверхностная обработка древесины путем промазки заключалась в том, что образцы при помощи кисточки обмазывались со всех сторон подогретыми до 60—80°С антисептическими растворами.

В случае двух-трехкратной обработки следующая промазка производилась после просыхания образцов на воздухе.

Перед обработкой антисептиками, после нее и после просушки перед закладкой в опыты образцы взвешивались.

Опытные колбы выдерживались в лаборатории при комнатной температуре, и производились регулярные наблюдения над развитием грибов на опытных образцах.

Продолжительность опытов 1,5—3 месяца.

После окончания опытов образцы вынимались из колб, очищались от приставшего мицелия и взвешивались в бюксах, а затем для определения абсолютно сухого вещества сушились до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 100—105°С.

Оценка токсичности антисептиков производилась по убыли сухого вещества.

Первоначальное сухое вещество испытуемых образцов вычислялось, исходя из влажности древесины, которая определялась по специальным контрольным образцам, взятым от одного бруска древесины рядом с опытными образцами по формуле:

$$x = \frac{100\,a}{100\,b},$$

где:

a — вес воздушной сухой древесины;

b — влажность образцов;

x — первоначальный вес сухого вещества.

Ряд опытов был поставлен с зараженной домовыми грибами древесиной. Для заражения грибами предназначенные для опытов брусочки укладывались в колбы с чистыми культурами домовых грибов и выдерживались там до тех пор, пока не обрастали мицелием (до 20—30 дней).

После этого пластинки вынимались из колб, очищались от растущего на них мицелия, высушивались до воздушно-сухого состояния и обрабатывались антисептиками путем поверхностной обмазки один или несколько раз, затем помещались в стерильные условия: в эрленмейеровские колбы с влажной землей для дальнейших наблюдений за ростом грибов. По окончании опытов производился учет сухого вещества в них.

Судя по тому, прорастал или нет сохранившийся в древесине мицелий, и по убыли в весе сухого вещества делалось заключение об активности испытуемого раствора антисептика в отношении зараженной древесины.

В некоторых случаях для опытов брали естественно зараженную грибами древесину, образцы из которой обрабатывались антисептиками и затем проращивались в специальных камерах.

Для испытаний были взяты домовые грибы Coniophora cerebella и Merulius domesticus как наиболее опасные разрушители древесины и хорошо растущие, что важно с технической стороны. В то же время оба эти гриба рекомендуются как стандартные для подобного рода испытаний.

Кроме того, в опытах по выявлению предельных доз антисептиков на искусственной питательной среде был взят для параллельных испытаний плесневой гриб Aspergillus niger и в одном случае домовый гриб Trametes serialis Fries.

Для опытных заражений употреблялись свежевыращенные чистые культуры грибов (10—20-дневные).

Опыты ставились в нескольких вариантах.

1) Ввиду способности бихромата восстанавливаться на свету в присутствии органических соединений представлялось любопытным проследить, насколько понижается его токсичность при этом.

С этой целью в большинстве случаев опыты проводились параллельно в двух сериях: одна с предварительной экспозицией агаровых сред с хромпиком или пропитанной им древесины на свету, другая проводилась без воздействия света.

2) Принимая во внимание, что в практической обстановке антисептирование древесины производится как методом пропитки, так и методом поверхностной обработки ее, мы одновременно ставили опыты с пропиткой и обработкой древесины путем поверхностной обмазки.

3) В связи с тем, что антисептиками приходится пользоваться не только для обработки здоровой древесины, но и для обработки пораженной домовыми грибами древесины, были поставлены также опыты по изучению влияния взятых антисептиков на развитие домовых грибов в зараженной древесине.

4) Кроме того, произведено было испытание действия антисептической пасты, приготовленной с бихроматами, которой обрабатывалась здоровая и зараженная домовыми грибами древесина.

Для испытания были взяты продукты Уральского хромпикового завода: бихромат натрия плавленный и хромонатриевые квасцы, а также хромовокислый натрий, полученный путем кристаллизации из взятых с завода крепких щелоков после обработки хромита.

Таким образом, по изучению токсических свойств этих соединений было заложено 27 серий опытов на искусственной питательной среде, 15 серий опытов с пропиткой древесины и 9 серий опытов с поверхностной обработкой древесины этими антисептиками.

По испытанию антисептической хромпиковой пасты проведено три серии опытов.

Результаты опытов излагаются в экспериментальной части.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИХРОМАТА НАТРИЯ

Изучение токсических свойств бихромата натрия на искусственной питательной среде

По испытанию токсических свойств бихромата натрия на искусственной питательной среде было поставлено 8 серий опытов с грибом Merulius domesticus, 7 серий опытов с грибом Coniophora cerebella, одна серия с грибом Trametes serialis и 5 серий с грибом Aspergillus niger.

При этом в большинстве случаев опыты ставились параллельно на средах, подвергнутых предварительному действию света (как указано выше) и без воздействия света.

Полученные в результате опытов предельные дозы указаны в табл. 1.

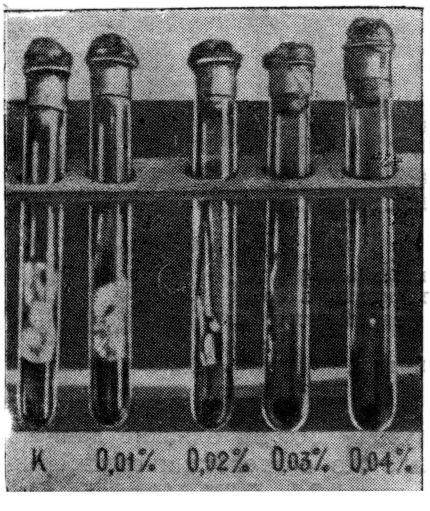
Для иллюстрации развития грибов при различных дозировках хромпика в среде приводится ряд фотографий.

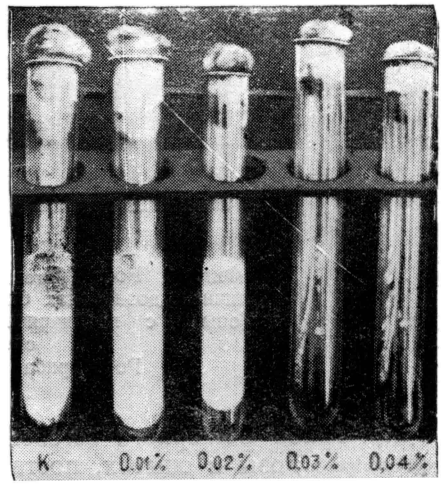
Таблица 1

Предельные дозы хромпика натрия на искусственной питательной среде

Название гриба	№ серий	Продолжительность опыта в днях	Предельные дозы		Продолжительность экспозиции
			без воздействия света	при экспозиции на свету	
Merulius domesticus	1	30	0,01		
	2	30	0,02—0,03		
	3—4	35	0,01—0,02	0,04—0,05	10 дней
	5—6	38	0,02—0,03	0,08—0,1	в течение месяца
	7—8	30	0,02—0,03	0,1—0,2	То же
Coniophora cerebella	1	10	0,02—0,03		
	2—3	35	0,01—0,02	0,03—0,04	10 дней
	4—5	38	0,02—0,03	0,08—0,1	в течение месяца
	6—7	40	0,01—0,02	0,2—0,3	То же
Aspergillus niger	1	30	0,1		
	2—3	35	0,2—0,3	0,2—0,3	В течение месяца
	4—5	38	0,08—0,1	0,02—0,3	То же

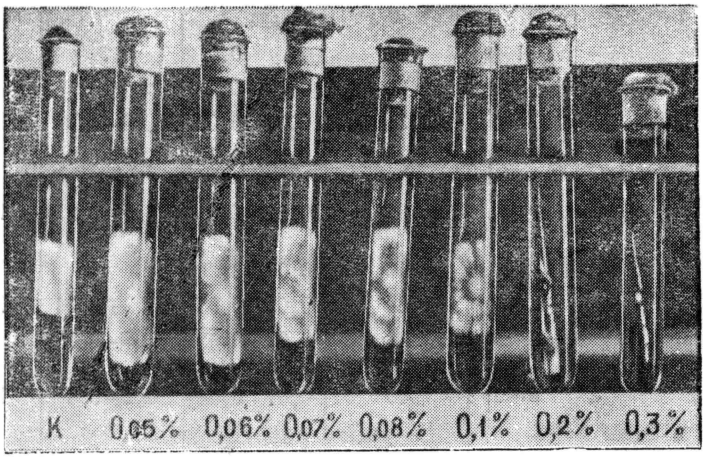
Приведенная таблица и фиг. 1—2 наглядно показывают, что гриб Merulius domesticus при дозировках хромпика натрия в среде выше чем 0,01—0,02% не развивается совсем, если испытание производится без воздействия света.



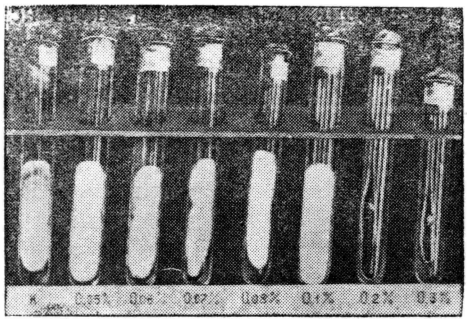


Фиг. 1 и 2. Рост Merulius domesticus в опытных пробирках при различной дозировке бихромата в среде (опыты без световой экспозиции).
Рост гриба на 10-й день. Рост гриба на 30-й день.

После предварительного воздействия света на приготовленную с хромпиком среду, как и следовало ожидать, активность хромпика понижалась вследствие восстановления его. Задерживающие дозы колебались от 0,04 до 0,1%, в зависимости от продолжительности экспозиции на свету. Обычно при увеличении экспозиции более 10 дней предельные дозы возрастали, после 20—30-дневной экспозиции они не изменялись (фиг. 3—4).



Фиг. 3. Рост Merulius domesticus при различных дозировках бихромата натрия в среде (опыты с предварительной экспозицией на свету).
Рост гриба на 10-й день.

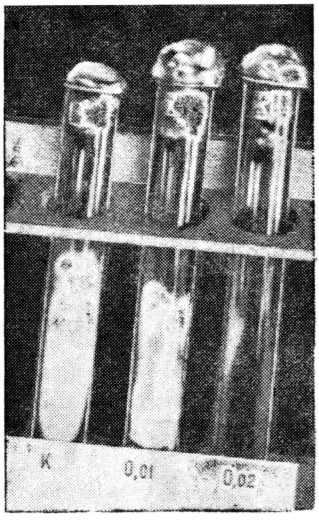


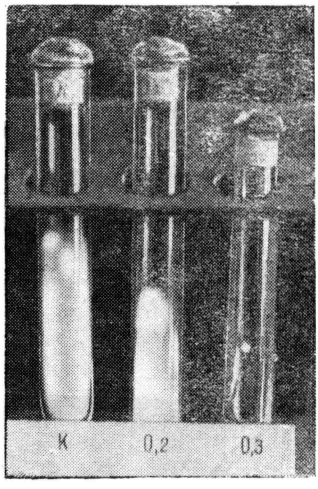
Фиг. 4. Рост Merulius domesticus при различных дозировках бихромата натрия в среде (опыты с предварительной экспозицией на свету).
Рост гриба на 30-й день.

Для гриба Coniophora cerebella получены весьма близкие данные. Предельные дозы в опытах, поставленных без воздействия света, равняются 0,02—0,03%, после воздействия света 0,1—0,3% (фиг. 5—6).

Что касается Aspergillus niger, то здесь предельные дозы в опытах, проводимых без воздействия света и после предварительного воздействия на среды света, были почти одинаковы, колеблясь от 0,1 до 0,3% (фиг. 7—8).

Дополнительно поставленные опыты с грибом Trametes serialis также дали предельные дозы, одинаковые в том и другом случае (0,1%) (фиг. 9).

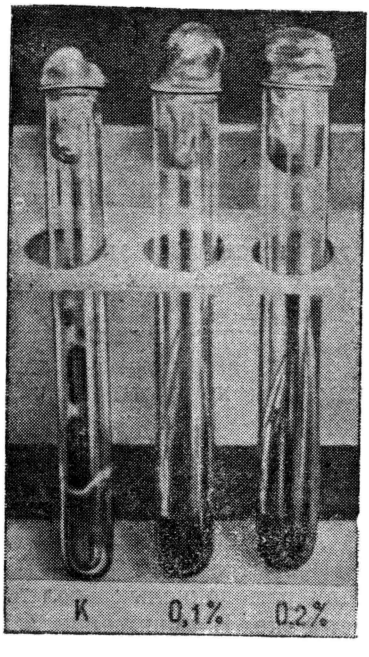


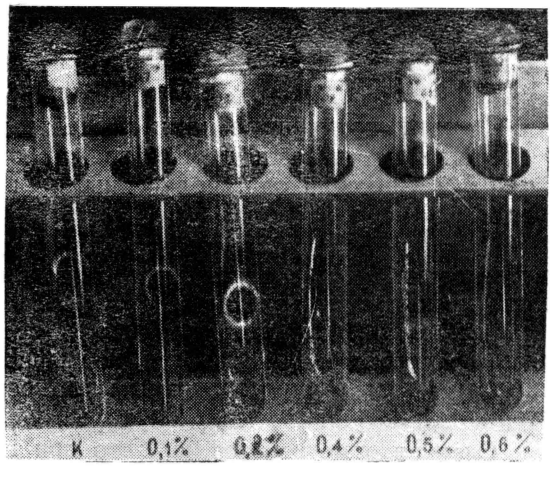


Фиг. 5 и 6. Рост Coniophora cerebella на 30-й день при различных дозировках бихромата натрия в среде.

Опыты без световой экспозиции. Опыты с экспозицией на свету.

Таким образом, в результате всех проведенных испытаний с вышеупомянутыми грибами установлено, что предельные дозы для бихромата натрия не превышали 0,1—0,3%.





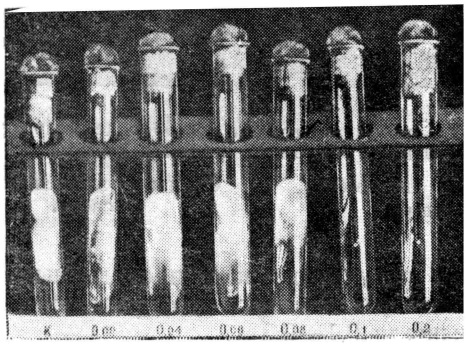
Фиг. 7 и 8. Рост Aspergillus niger при различных дозировках бихромата натрия в среде (через 38 дней).

Опыты без световой экспозиции. Опыты с предварительной экспозицией на свету.

Таблица 2

Сравнительная таблица предельных доз для различных антисептиков

Название антисептика	Предельные дозы на 30-й день (в%)			
	Merulius domesticus	Coniophora cerebella	Плесневые грибы	Примечание
Сулема	0,01—0,02	1,10—0,02	0,05—0,01	По данным С. И. Ванина и Сапожникова
Фтористый натрий	0,4—0,6	0,06—0,08	0,6—0,8	
Хлористый цинк	0,4—0,8	0,2—0,4	0,1—0,2	
Медный купорос	0,1 0,2	—	0,2—0,4	
Двухромовокислый натрий	0,01—0,2	0,01—0,2	0,1—0,3	Наши данные



Фиг. 9. Рост гриба Trametes serialis на 30-й день при различных дозировках хромпика в среде.

Сравним полученные нами предельные дозы для бихромата натрия с предельными дозами других водных антисептиков по данным проф. Ванина и Сапожникова, полученными на искусственной питательной среде.

Из приведенного материала можно видеть, что токсичность испытываемого нами препарата двухромовокислого натрия не ниже токсичности других антисептиков.

При восстановлении хромпика в среде под влиянием света предельные дозы его повышаются, примерно, в 10 раз, но остаются близкими к таким распространенным антисептикам, как хлористый цинк, фтористый натрий и медный купорос.

Следует отметить также, что при испытании бихромата натрия по отношению к домовым грибам обнаружены более высокие токсические свойства, чем по отношению к плесневому грибу **Aspergillus niger**. При этом полученные нами предельные дозы для Merulius domesticus несколько ниже, чем указано Макриновым и Копытковским (0,4—0,6 и 0,6—0,8) для солей щелочных металлов двухромовокислых солей. Это, возможно, объясняется различиями в методике. В наших опытах, например, употреблялась несколько видоизмененная питательная среда для грибов.

По американским источникам, для двухромовокислого натрия по отношению к дереворазрушающим грибам указываются предельные дозы в одном случае 0,03, в другом 0,06 (для гриба Fomes annosus), довольно близкие к установленным нами.

Испытание стойкости древесины, обработанной бихроматом натрия

Опыты с пропиткой древесины

Опыты ставились одновременно с двухромовокислым и хромовокислым натрием. По изучению хромпика натрия было проведено 8 серий опытов: 5 серий с настоящим домовым грибом и 3 серии с пленчатым домовым грибом.

Из них 2 серии были заложены с пропитанными хромпиком древесными образцами, выдержанными перед опытом на свету в течение 30 дней в опытах с первым грибом и 60 дней в опытах со вторым грибом. Параллельные опыты с выдержкой пропитанной древесины на свету в течение 60 дней были поставлены и с Merulius domesticus, но вследствие загрязнения некоторых колб данные этой серии исключены из отчета. Продолжительность опытов колебалась от 45 до 90 дней.

Опыты велись в осенний и зимний период при комнатной температуре, которая, надо отметить, не была особенно благоприятной для роста грибов, колеблясь в пределах 7—10°С.

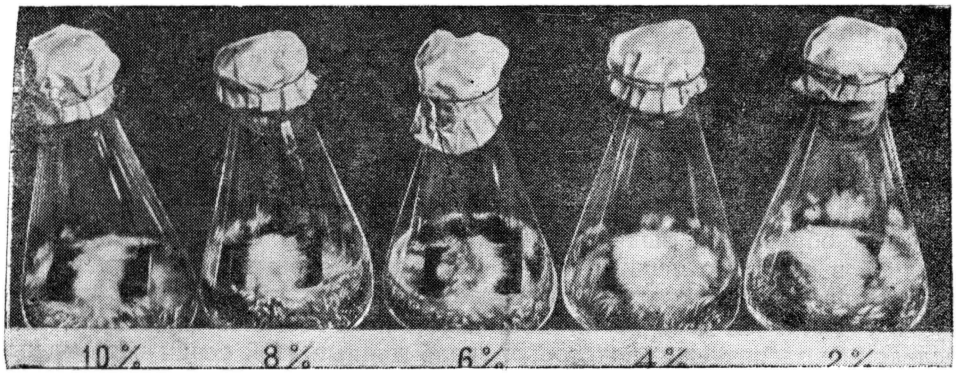
Однако грибы в колбах развивались достаточно быстро и хорошо и разрушения, вызванные ими в контрольных непропитанных образцах (потери сухого вещества которых доходили до 60—66%), говорят о том, что грибы не приостанавливали своего разрушительного действия.

Систематические наблюдения над ростом домовых грибов в опытных колбах показали, что на контрольных и пропитанных слабыми растворами хромпика образцах (01—02%) мицелий очень быстро и хорошо развивался; при пропитке образцов более концентрированными растворами рост грибов замедлялся и совсем приостанавливался при пропитке древесины 8—10%-ными растворами, как видно из табл. 3.

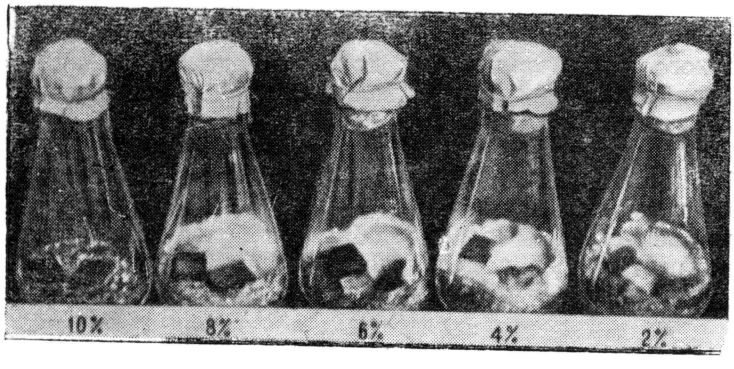
Таблица 3

№ п. п.	Концентрация растворов, которыми обрабатывались образцы	Начало роста мицелия на пластинках	Срок, в течение которого пластинки обрастали мицелием со всех сторон	Примечание
1	Контрольные	На 3—5-й день	На 8—10-й день	В колбах с образцами, пропитанными 8—10%-ными растворами хромпика, мицелий на контрольных развивался очень медленно.
2	0,1—0,2%	То же	То же	
3	1—2%	На 6—8-й день	На 15—25-й день	В некоторых случаях мицелий только частично покрывал верхнюю поверхность пластинок
4	4—6%	На 15—20-й день	На 30—40-й день	Во многих случаях верхняя поверхность пластинок оставалась частично или полностью свободной от мицелия.
5	8—10%	Мицелий совсем не развивался на пропитанных образцах.		

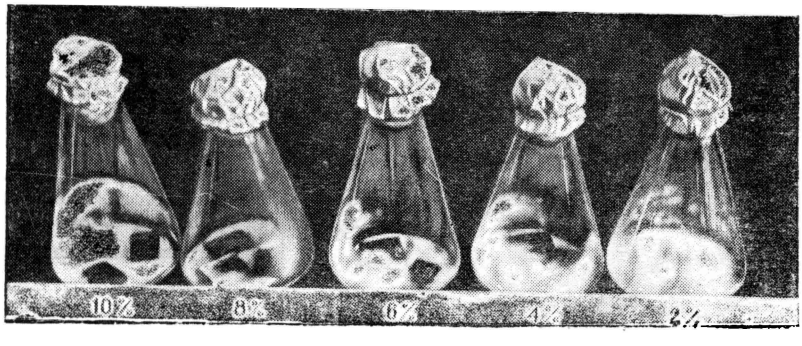
В различные моменты роста грибов опытные колбы фиксировались на фотографиях (фиг. 10—12), где можно видеть развитие мицелия грибов на опытных образцах при пропитке их растворами хромпика различных концентраций.



Фиг. 10. Рост домовых грибов в опытных колбах через 2 месяца. Опыты с Merulius domesticus.



Фиг. 11. Рост домовых грибов в опытных колбах через 2 месяца. Опыты с Coniophora cerebella.



Фиг. 12. Рост мицелия Coniophora cerebella на опытных образцах на 35-й день (агар-агаровая среда).

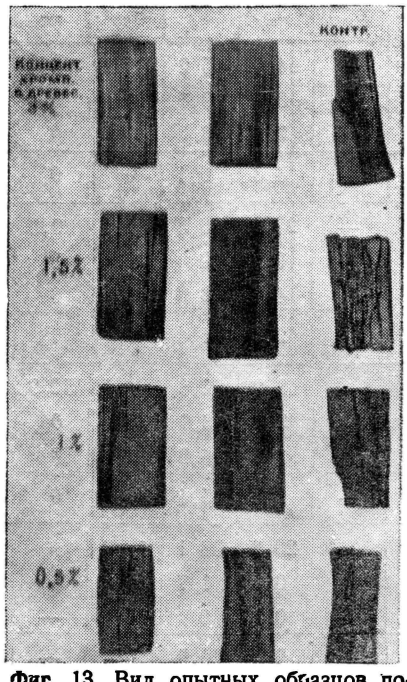
В средине находятся контрольные непропитанные образцы, по бокам — пропитанные пластинки.

Обозначенные внизу опытных колб цифры показывают крепость взятого для пропитки раствора хромпика в %.

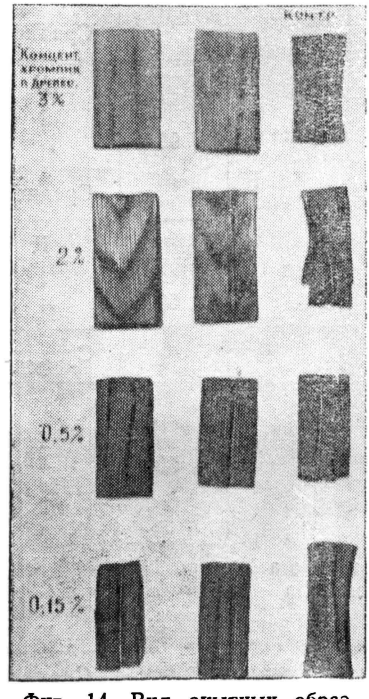
Результаты учета данных по убыли сухого вещества опытных пластинок после окончания испытаний показаны в табл. 4.

При этом здесь для опытных образцов указано содержание антисептика в древесине в % сухой соли по отношению к сухому веществу древесины, которое почти во всех случаях было вдвоѐ меньше взятых для пропитки концентраций растворов хромпика.

Анализируя приведенные в таблице цифры и сопоставляя их с данными наблюдений над развитием грибов, можем наглядно убедиться в том, что пропитка древесины растворами хромпика натрия слабых концентраций (до 1%) и содержание его в древесине в 0,5% и меньше не предохраняет древесину от разрушения. Потери сухого вещества пропитанных пластинок почти равняются потерям непропитанной древесины, иногда даже превышают их. При пропитке 2—4%-ными растворами и содержании хромпика в древесине 1—2% наблюдаем только частичное разрушение древесины и потери сухого вещества колеблются только в пределах 1—9%. Пропитка древесины раствором хромпика выше 4% (и содержании его в древесине выше 2%) уже совершенно предохраняла древесину от разрушения грибами. Об этом же свидетельствуют фотографии вынутых из колб и высушенных пластинок, на которых видно, что при содержании хромпика в древесине выше 1% пластинки хорошо сохранились, в то время как пластинки, содержащие хромпика меньше 1%, сильно деформированы и разрушены (см. фиг. 13—15).



Фиг. 13. Вид опытных образцов после двухмесячного воздействия Merulius domesticus (2-я серия опытов).



Фиг. 14. Вид опытных образцов после трехмесячного воздействия Merulius domesticus (3-я серия опытов).

Таким образом, минимальными дозами натриевого хромпика, предохраняющими древесину от разрушения домовыми грибами, следует считать дозы в 2—3% его в сухой древесине, которые получены были в результате пропитки древесины 4—6%-ными растворами.

Таблица 4

Потери сухого вещества древесных пластинок в опытах с пропиткой древесины хромпиком натрия (в % к абсолютно-сухому веществу)

Название гриба	Продолжительность опыта в днях	Обозначение образцов	Концентрация антисептиков в древесине, в % (по содержанию сухой соли в сухом веществе древесины)						
			0,1	0,5	1,0	2,0—2,5	3,0	4,0	5,0
Merulius domesticus	70	К	41,8	60,4	67,0	29,9	—	—	—
		I	47,7	15,5	1,1	0	—	—	—
		II	66,6	24,4	0	0	—	—	—
		Среднее	57,1	20,0	0,6	0	—	—	—
	60	К	—	47,7	55,5	44,0	56,6	—	—
		I	—	55,5	0	3,3	0	—	—
		II	—	31,1	0	7,7	0	—	—
		Среднее	—	43,3	0	5,5	—	—	—
	90	К	66,2	51,1	61,1	66,2	63,3	—	—
		I	64,4	35,5	6,6	0	0	—	—
		II	62,2	42,2	0	0	0	—	—
		Среднее	63,3	38,3	3,3	0	0	—	—
	90	К	—	—	64,6	65,2	65,2	67,4	65,1
		I	—	—	3,8	9,0	0	0	0
		II	—	—	3,3	3,3	0	0	0
		Среднее	—	—	3,3	6,1	0	0	0
	60	К	—	—	27,2	30,3	31,4	29,2	23,6
		I	—	—	0	0	0	0	0*
		II	—	—	4,0	8,8	0	0	0
		Среднее	—	—	2,0	4,4	0	0	0
Coniophora cerebella	60	К	—	—	62,2	62,8	64,1	52,9	55,7
		I	—	—	2,1	3,9	0	0	0
		II	—	—	3,0	6,9	0	0	0
		Среднее	—	—	2,5	5,4	0	0	0
	60	К	—	—	20,8	33,1	12,3	—	15,7
		I	—	—	0	1,7	0	—	0
		II	—	—	0	0	0	—	0
		Среднее	—	—	0	0,9	0	—	0
	45	К	31,7	42,2	—	31,7	42,2	—	36,9*
		I	34,1	0	—	0	0	—	—

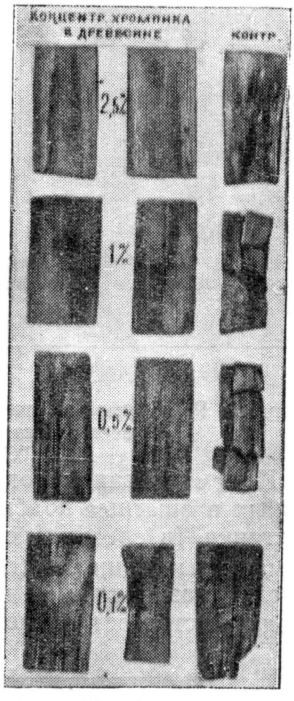
* Предварительная экспозиция пропитанных пластинок на евету.

Условные обозначения: К—контроль;
I—первая повторность;
II—вторая повторность.

Что касается опытов с предварительной экспозицией пропитанной древесины на свету, то влияние ее на стойкость пропитанной древесины незаметно.

Потери сухого вещества опытных пластинок в этих опытах соответствуют потерям образцов, пропитанным теми же растворами в опытах без предварительной выдержки пропитанной древесины на свету.

При 1—2% содержания хромпика в древесине также наблюдается только незначительная убыль сухого вещества, выражающаяся в 4—8%, в то время как при более высоком содержании антисептика в древесине убыли в весе образцов и признаков повреждений совсем не было обнаружено. Однако на основании единичных опытов сделать твердые выводы в этом отношении не приходится.



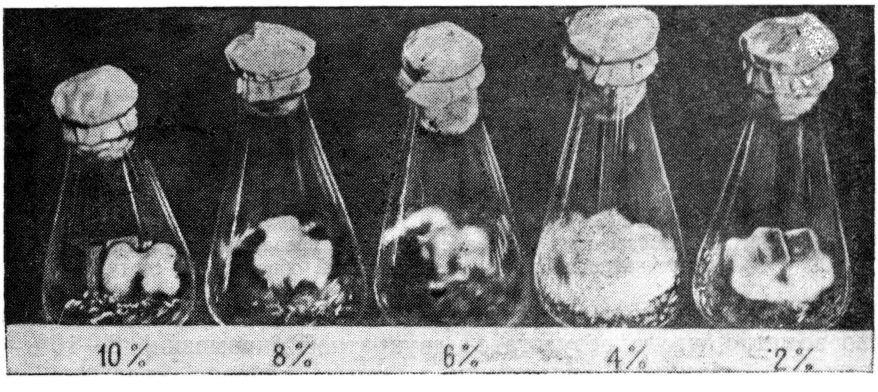
Фиг. 15. Вид опытных образцов после воздействия Merulius domesticus (в течение 70 дней).

Опыты с поверхностной обработкой древесины

Опыты по антисептированию древесины путем поверхностной обмазки ее натриевым хромпиком, как упомянуто выше, ставились со здоровой древесиной и предварительно зараженной домовыми грибами.

а) Опыты со здоровой древесиной

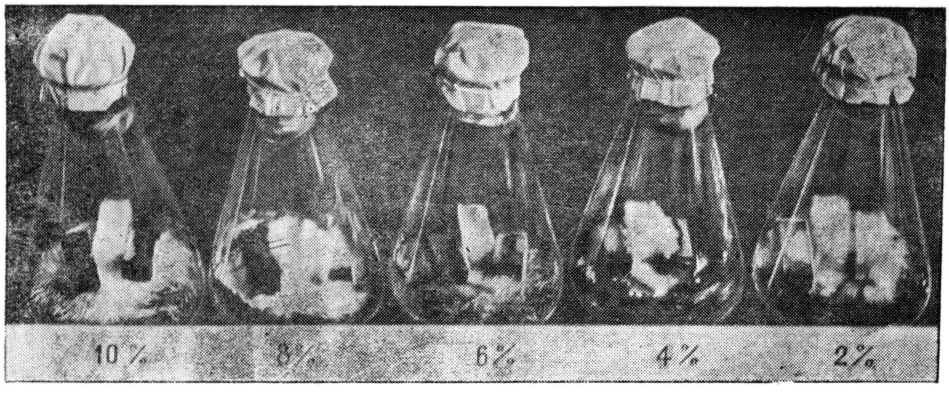
Со здоровой древесиной было поставлено 4 серии опытов. При этом в двух сериях промазанные хромпиком пластинки предварительно перед закладкой в опыты подвергались действию света в течение 40 дней.



Фиг. 16. Рост домовых грибов в опытных колбах с поверхностной обмазкой древесины различными растворами бихромата натрия. Опыты с Merulius domecticus.

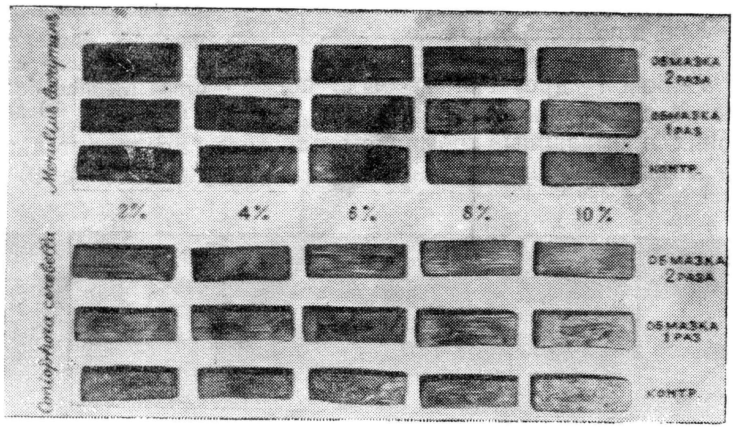
Растворы хромпика для промазки были взяты следующих концентраций — в 2, 4, 6, 8 и 10%. Испытание производилось с теми же домо-

выми грибами, что и в предыдущих опытах. Продолжительность опытов варьировалась от 40 до 60 дней. Опыты иллюстрируются фотографиями (фиг. 16—17).



Фиг. 17. Рост домовых грибов в опытных колбах с поверхностной обмазкой древесины различными растворами бихромата натрия.
Опыты с Coniophora cerebella.

Просматривая фотографии, где представлен рост грибов на заложенных в опытные колбы пластинках, можно видеть, что контрольные пластинки (в средине) сплошь покрыты мицелием грибов, пластинки, промазанные один раз (справа) заросли либо частично, либо сплошь, но мицелий развивался на них медленно, а промазанные два раза (слева) в большинстве оставались чистыми от гриба. Фиг. 18 дает представле-



Фиг. 18. Образцы из опытов с обмазкой древесины двухромовокислым натрием (опыты с экспозицией образцов на свету).

ние о пластинках, вынутых и высушенных после опытов, на которых ясно заметно, что в результате двукратной промазки 6—10%-ными растворами хромпика пластинки остались неповрежденными; после однократной промазки заметны следы частичного разрушения, а для контрольных пластинок и пластинок, промазанных 2—4%-ными растворами, наблюдается деформация и разрушение древесины.

Данные по учету сухого вещества зараженных пластинок после опытов, представленные в табл. 5, свидетельствуют о том же.

При двукратной промазке образцов растворами 6% и выше разрушения пластинок не наблюдалось.

Таблица 5

Потери сухого вещества опытных образцов, промазанных бихроматом натрия, в % к первоначальному абсолютно сухому веществу

Название гриба	Продолжительность опыта в днях	Обозначение образцов	Концентрация пропиточного раствора в %					Примечание
			2	4	6	8	10	
Merulius domesticus	60	К	61,5	50,6	42,0	24,5	28,0	Предварительная экспозиция промазанных пластинок на свету в течение 40 дней
		1	31,2	0	0	0	2,2	
		2	8,6	0	0	0	0	
	40	К	13,8	9,2	7,3	17,7	14,7	
		1	8,0	0,9	1,4	1,2	0,4	
		2	0,4	0,4	0	0	0	
Coniophora cerebella	50	К	48,7	45,7	45,9	49,4	52,1	Предварительная экспозиция промазанных пластинок на свету в течение 40 дней
		1	36,5	19,8	0,8	0	6,5	
		2	23,6	13,2	0	0	0,	
	60	К	41,0	52,1	46,0	45,6	35,8	
		1	39,8	32,5	30,5	10,0	6,6	
		2	27,6	1,98	0	0	0	

Условные обозначения: К—контрольные образцы;
1—образцы, обработанные 1 раз;
2—образцы, обработанные 2 раза.

В отношении влияния света нужно отметить, что оно, повидимому, сказалось в опытах с пленчатым домовым грибом, где при однократной обработке 6—8%-ным раствором наблюдались значительные потери сухого вещества, что можно отнести за счет некоторого понижения токсических свойств хромпика в древесине после выдержки пропитанной древесины на свету.

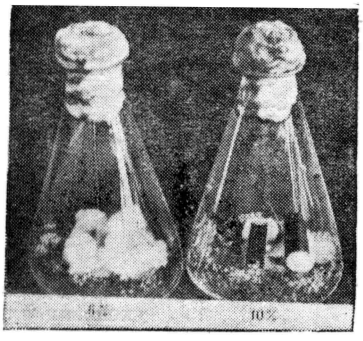
Незначительные потери сухого вещества образцов в опытах с настоящим домовым грибом, очевидно, надо отнести за счет недостаточной продолжительности опытов, поскольку даже в контрольных образцах обнаружились небольшие потери веса.

Таким образом, в результате опытов выявляется, что обработка древесины 6—10%-ными растворами бихромата натрия путем двукратной промазки может предохранить древесину от заражения и разрушения домовыми грибами.

б) Опыты с зараженной древесиной

По изучению влияния поверхностной обработки натриевым хромпиком на предварительно зараженную дереворазрушающими грибами древесину было поставлено 3 серии опытов с настоящим домовым грибом. Как и следовало ожидать, поверхностная обмазка зараженной древесины не могла предохранить от развития сохранившейся внутри образцов грибницы, которая осталась жизнеспособной, несмотря на высушивание пластинок после воздействия гриба до воздушно-сухого состояния. Однако надо отметить значительную задержку в росте гриба при двукратной и трехкратной промазке древесины более крепкими растворами хромпика натрия (8—10%).

Прорастание гриба на промазанных хромпиком пластинках в различных опытах иллюстрируется фотографиями (фиг. 19—20.)

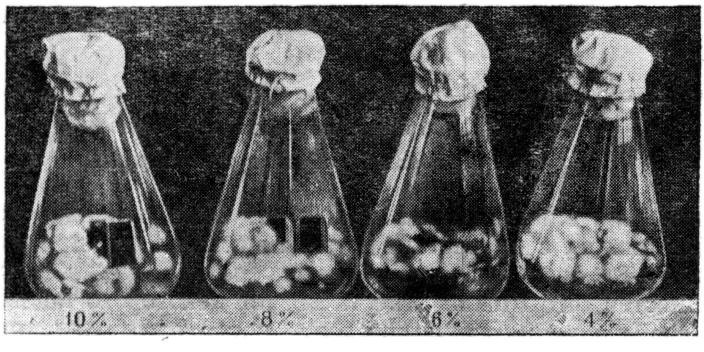


Фиг. 19. Рост Merulius domesticus на образцах после обработки бихроматом натрия зараженной древесины.
Колбы из 1-й серии опытов.

Во всех колбах, представленных на фотографиях с левой стороны, лежат пластинки, промазанные один раз; с правой стороны находятся пластинки, промазанные 2 и 3 раза.

На фиг. 19 показаны зафиксированные через 20 дней после закладки опыта 2 колбы из первой серии с пластинками, промазанными 6- и 10%-ными растворами хромпика. Как видим, рост мицелия при промазке 10%-ным раствором хромпика менее интенсивный.

Во второй серии опытов наблюдалось прорастание гриба при однократной обмазке на 3—5-й день, а при двукратной промазке рост начался через 8—10 дней и был замедлен в дальнейшем.



Фиг. 20. Рост Merulius domesticus на образцах после обработки бихроматом натрия зараженной древесины.
Колбы из 3-й серии опытов (слева — образцы, обмазанные 1 раз, в середине — 2 раза, справа — 3 раза).

Произведенный через три месяца учет потери сухого вещества для всех пластинок этой серии дал результаты, указанные в табл. 6.

Таблица 6

Потери сухого вещества древесных пластинок во второй серии опытов в %

Число обмазок	Концентрация растворов в %			
	4	6	8	10
1	47,0 30,0	46,8	52,0	52,1
2		34,3	48,7	44,7

Древесина во всех случаях разрушалась сильно, но при двукратной промазке процент разрушения все же несколько меньше, чем при однократной.

Трехкратная промазка древесины хромпиком задерживала рост грибов еще на больший срок. Так, на фиг. 20, где показаны колбы из третьей серии опытов, можно видеть, что при трехкратной промазке 8 и 10%-ными растворами хромпика через 20 дней пластинки были еще чисты и мицелий начал расти на них только через месяц.

Учет потери сухого вещества этих пластинок через 2 месяца также показал снижение убыли сухого вещества при двукратной и особенно при трехкратной промазке (табл. 7).

Таблица 7

Потери сухого вещества древесных пластинок в третьей серии опытов в %

Число обмазок	Концентрация растворов в %			
	4	6	8	10
1	34,8	52,2	36,4	32,2
2	28,6	35,6	18,1	26,7
3	20,6	24,5	23,3	19,6

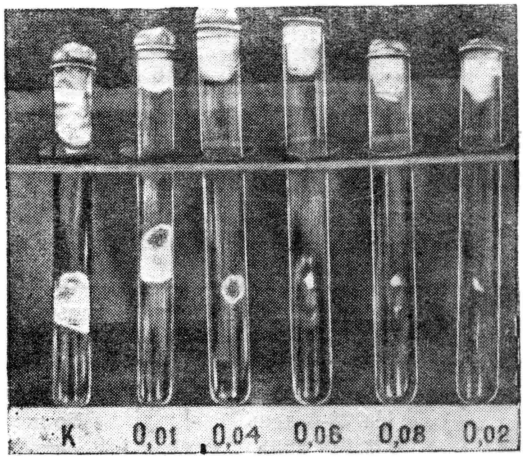
Таким образом, поверхностная промазка зараженной древесины хромпиком натрия не предохраняет от дальнейшего развития гриба и разрушения древесины, но при повторной обмазке (2—3 раза) происходит на некоторый срок задержка в развитии грибов (до 20—30 дней), вследствие чего древесина разрушается медленнее.

Следовательно, этим обстоятельством можно воспользоваться в тех случаях, когда нужно приостановить поверхностное распространение гриба, применяя 2—3-кратную обмазку 10%-ным раствором натриевого хромпика.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОВОКИСЛОГО НАТРИЯ

Изучение предельных доз на искусственной питательной среде

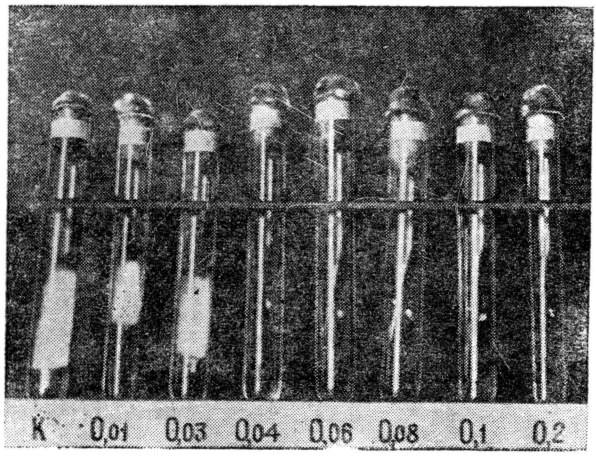
Ориентировочные опыты с хромовокислым натрием по выявлению предельных доз на искусственной питательной среде были поставлены



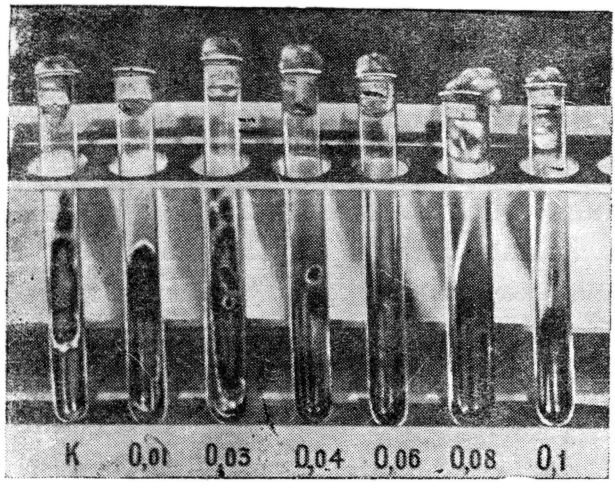
Фиг. 21. Рост Merulius domesticus в опытных пробирках при различной дозировке хромовокислого натрия.

при двукратной повторности с теми же тремя грибами, с которыми были проведены опыты по изучению двухромовокислого натрия.

Наблюдения производились в течение месяца.



Фиг. 22. Рост гриба Coniophora cerebella в опытных пробирках при различных дозировках хромата натрия.



Фиг. 23. Рост гриба Aspergillus niger в опытных пробирках с хроматом натрия.

Данные о предельных дозах приводятся в табл. 8, где указаны также номера фигур с фотографией опытных пробирок.

Таблица 8

Название гриба	Срок наблюдения	Предельные дозы в %	№ фигуры
Merulius domesticus	На 8-й день	0,04—0,06	21
» »	На 28-й день	То же	
Coniophora cerebella	На 8-й день	0,03—0,04	22
» »	На 14-й день	То же	
» »	На 28-й день	То же	
Aspergillus niger	На 8-й день	0,03—0,04	23
» »	На 28-й день	0,08—0,1	

Таким образом, для гриба Coniophora cerebella установлены предельные дозы 0,03—0,04%, которые не изменялись в течение всего срока испытания; для гриба Merulius domesticus предельные дозы были несколько выше: 0,04—0,06%; для гриба Aspergillus niger предельные дозы постепенно повышались и через месяц установлены в 0,08—0,1%.

Полученные в наших опытах предельные дозы для пленчатого домового гриба довольно близко совпадают с данными Копытковского, который указывает в отношении этого гриба предельные дозы хромовокислого натрия 0,03—0,06%. По отношению к настоящему домовому грибу Копытковский получил очень высокие дозы; в одном случае выше 1,0%, в другом выше 2,0% для разных препаратов антисептика, в то время как мы имеем 0,04—0,06%.

В отношении Aspergillus niger тот же автор указывает одинаковые с пленчатым домовым грибом дозировки, между тем в наших опытах получены более высокие предельные дозы: 0,08—0,1%.

Таким образом, результаты этих опытов также несколько расходятся с указанием Копытковского о малой токсичности хромовокислых солей к домовым грибам и более высокой токсичности их к плесневым грибам, как и в предыдущих опытах с двухромовокислым натрием.

При этом предельные дозы для хромовокислого натрия оказались несколько выше предельных доз двухромовокислого натрия, полученных в опытах без воздействия света, и значительно ниже доз, полученных для двухромовокислого натрия в опытах с экспозицией на свету.

Можно предполагать, что при длительном воздействии света на двухромовокислый натрий в пробирках последний восстанавливался до трехвалентного хрома, чем и могло быть вызвано повышение предельных доз в этих опытах.

Испытание стойкости обработанной хромовокислым натрием древесины

По испытанию стойкости древесины, обработанной хромовокислым натрием, было поставлено 5 серий опытов: 4 серии с Merulius domesticus и 1 серия с Coniophora cerebella.

Данные наблюдений над развитием грибов при пропитке древесины хромовокислым натрием приводятся в табл. 9, из которой видно, что контрольные образцы и пропитанные 1%-ными растворами и меньше быстро обрастали мицелием грибов, в то время как на образцах, про-

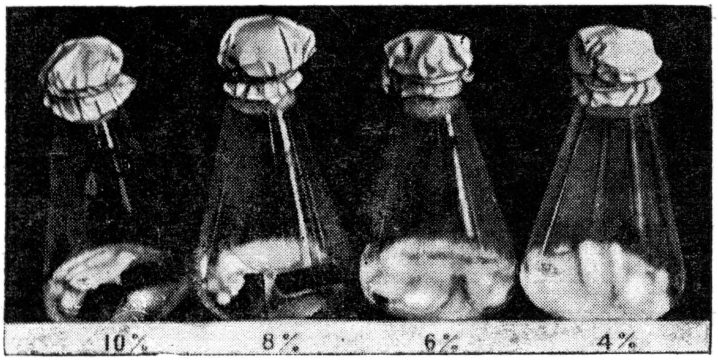
Таблица 9

Развитие мицелия грибов на опытных образцах

Концентрация пропиточного раствора в %	Начало развития мицелия на пластинах	Срок, в течение которого происходило обрастание пластинки мицелием	Примечание
Контрольные	На 3-5—6-й день	На 8—10—12-й день	
0,1—1	То же	То же	
2—4	На 6—7—12-й день	На 13—20-й день	В опытах с пленчатым домовым грибом развитие мицелия происходило медленнее, и при пропитке древесины растворами выше 4% на пластинках мицелий совсем не развивался
6—8	На 8—10—12-й день	На 15—20—30-й день	
Выше 8	На 30-й день	Мицелий развивался очень угнетенного вида, покрывая поверхность частично	

питанных растворами в 2% и выше, мицелий развивался медленнее, особенно при обработке древесины 6—8%-ными растворами и выше.

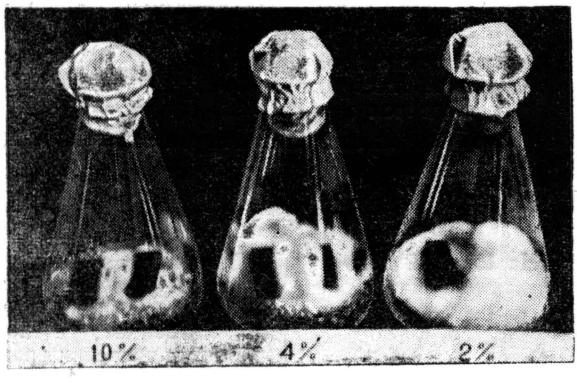
Рост грибов в опытных колбах зафиксирован на фиг. 24—25.



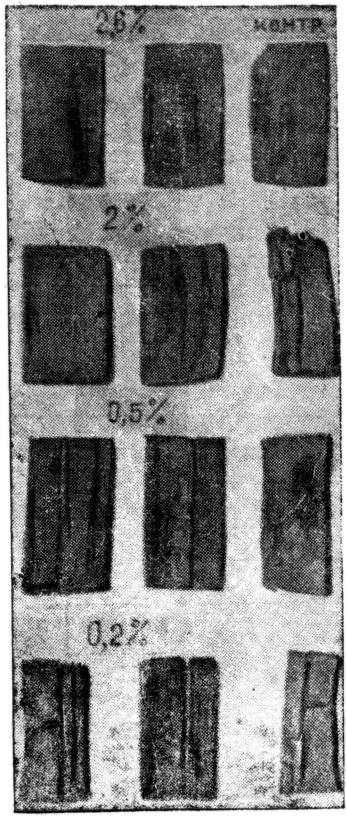
Фиг. 24. Рост домовых грибов в колбах из опытов с пропиткой древесины хромовокислым натрием. Рост Merulius domesticus (через 23 дня).

Данные по учету убыли сухого вещества для опытных пластинок приводятся в табл. 10, а на фиг. 26 иллюстрируется характер разрушения пластинок, вынутых после окончания опытов.

Как видим из таблицы, пропитка древесины 2%-ными растворами хромата натрия и ниже, т. е. при 1% содержания его в древесине и ниже, не препятствовала разрушению древесины. Значительные потери сухого вещества во многих случаях наблюдались также при пропитке 4—6%-ными растворами, т. е. при содержании хромата в древесине от 2 до 3%. Следовательно, пропитка древесины раствором хромата 6%-ной концентрации является недостаточно надежной для защиты древесины от загнивания. Токсические свойства хромовокислого натрия в



Фиг. 25. Рост домовых грибов в колбах из опытов с пропиткой древесины хромовокислым натрием. Рост Coniophora cerebella (через 2 месяца).



Фиг. 26. Вид опытных образцов после 2-месячного воздействия Merulius domesticus.

отношении настоящего домового гриба оказались, таким образом, значительно ниже токсических свойств двухромовокислого натрия. Копытковский в своих опытах с этим грибом не установил точных задерживающих доз, но указал, что при 2%-ной концентрации хромовокислого натрия гриб растет на пропитанной древесине.

Таблица 10

Название гриба	№ серий	Продолжительность опытов, в днях	Обозначение образцов	Концентрация антисептика в древесине (в % сухой соли к сухому веществу древесины)								
				0,05	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,3—2,6	3,0	5,0
Merulius domesticus	1	70	К	—	—	—	30,0	16,6	—	56,2	—	—
			I	—	—	—	20,0	0	—	41,1	—	—
			II	—	—	—	27,7	2,2	—	18,3	—	—
			Среднее	—	—	—	23,6	1,1	—	27,2	—	—
	2	60	К	50,0	63,6	58,3	—	—	63,3	28,3	—	—
			I	54,4	38,8	5,5	—	—	1,1	0	—	—
			II	47,7	63,3	42,2	—	—	10,5	0	—	—
			Среднее	51,0	51,0	23,6	—	—	5,8	0	—	—
	3	90	К	—	—	—	63,0	61,5	53,8	57,1	62,0	—
			I	—	—	—	48,0	36,0	31,8	19,0	16,8	—
			II	—	—	—	54,0	40,1	27,4	18,0	0	—
			Среднее	—	—	—	51,0	37,5	29,2	18,5	8,4	—
	4	90	К	—	—	—	—	56,0	—	—	60,9	—
			I	—	—	—	—	0	—	—	0	—
			II	—	—	—	—	0	—	—	0	—
			Среднее	—	—	—	—	0	—	—	0	—
Coniophora cerebella	5	60	К	—	—	—	63,2	—	64,8	—	—	62,6
			I	—	—	—	1,2	—	0	—	—	0
			II	—	—	—	20,6	—	2,2	—	—	0
			Среднее	—	—	—	10,9	—	1,1	—	—	0

Условные обозначения: К — контроль;

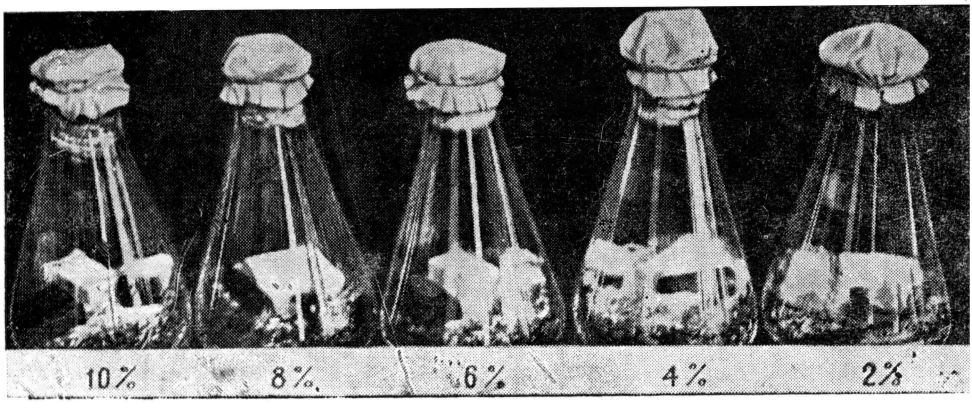
I — первая повторность;

II — вторая повторность.

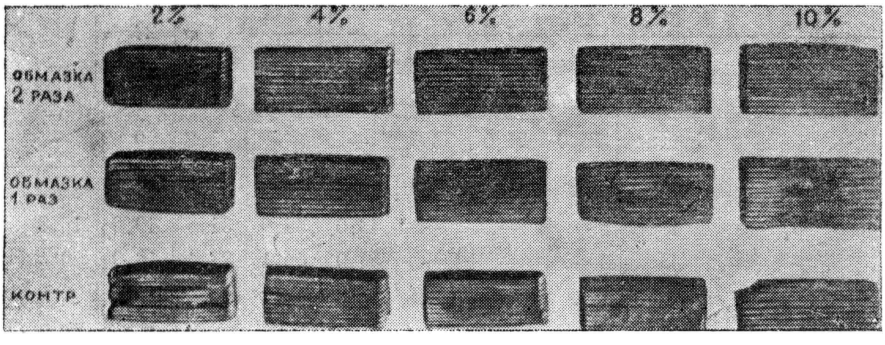
С пленчатым домовым грибом проведен только один опыт, поэтому трудно сделать какой-либо вывод.

Кроме того, был поставлен также один опыт с грибом Merulius domesticus при поверхностной обработке образцов древесины растворами различных концентраций хромовокислого натрия. На фиг. 27 зафиксирован рост грибов в опытных колбах.

Через 50 дней определены потери сухого вещества опытных образцов и получены данные, указанные в табл. 11. Опытные образцы представлены на фиг. 28.



Фиг. 27. Рост Merulius domesticus на опытных образцах через 23 дня.



Фиг. 28. Образцы после окончания опытов с обмазкой древесины хромовокислым натрием.

Таблица 11

Характер обработки образцов	Концентрация пропиточного раствора в %				
	2	4	6	8	10
Контрольный	41,2	55,8	55,1	54,6	24,2
Однократная обмазка	41,3	35,5	0	38,0	—
Двукратная обмазка	27,0	0	0	0	0

Результат не совсем ясный. В то время как при однократной обмазке 6%-ным раствором убыли сухого вещества не обнаружено, при однократной обработке 8%-ным раствором наблюдается большая потеря в весе.

Однако при двукратной обмазке этими растворами совсем не обнаружено потерь в весе и образцы хорошо сохранились.

При этом положительные результаты получены и в результате двукратной обмазки древесины 4%-ным раствором, в то время как в предыдущих опытах при пропитке раствором этой же концентрации наблюдались в одном из опытов очень значительные потери сухого

вещества. Объяснение этому явлению, видимо, приходится искать в недостаточной продолжительности данных опытов (только 50 дней, в то время как опыты с пропиткой продолжались 60—90 дней).

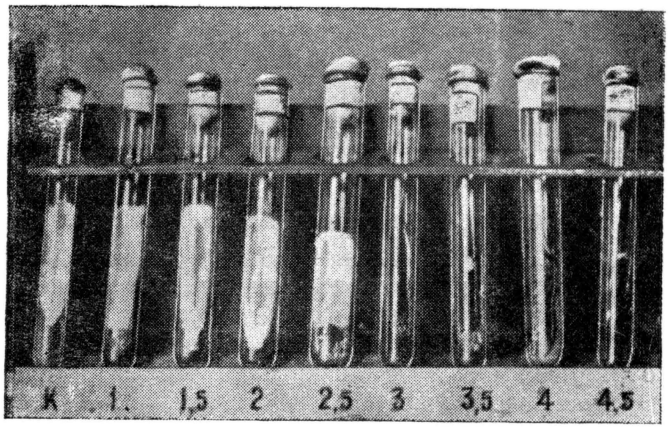
ИСПЫТАНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОНАТРИЕВЫХ КВАСЦОВ

По изучению антисептических свойств хромонатриевых квасцов были поставлены опыты на искусственной питательной среде с теми же грибами, что и в предыдущих опытах — Merulius domesticus, Coniophora cerebella и Aspergillus niger.

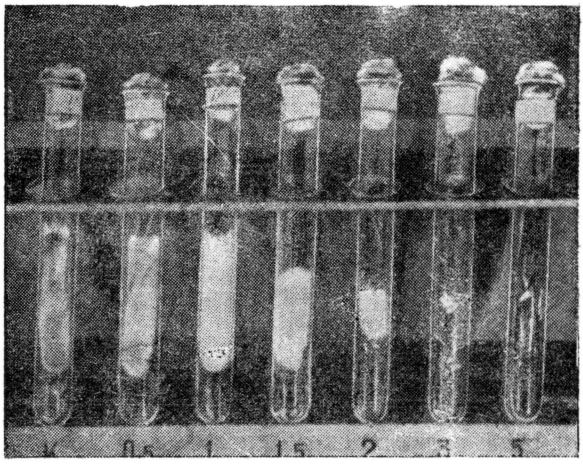
Кроме того, были проведены испытания стойкости пропитанной квасцами древесины в отношении вышеупомянутых двух домовых грибов и опыты по изучению влияния обмазки растворами квасцов на зараженную домовыми грибами древесину.

Предельные дозы хромовонатриевых квасцов на искусственной питательной среде

В результате проведенных по описанной выше методике опытов на искусственной питательной среде при 2—3-кратной повторности с выше-



Фиг. 29. Рост гриба Merulius domesticus в опытных пробирках при различной дозировке квасцов на 10-й день.

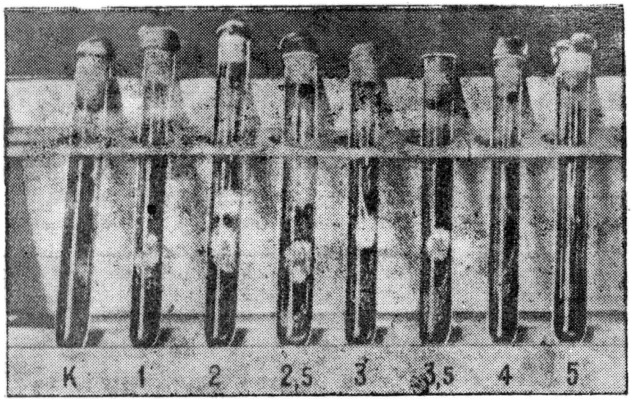


Фиг. 30. Рост гриба Coniophora cerebella в опытных пробирках при различной дозировке квасцов на 10-й день.

упомянутыми грибами были установлены очень низкие предельные дозы для испытуемых грибов. Так, для обоих домовых грибов предельные дозы равнялись 2,5—3%, для Aspergillus niger 3,5—4%.

На фигурах 29 и 30 представлены десятидневные культуры домовых грибов в пробирках при различных дозировках квасцов. При 3%-ной дозировке развивающийся вначале около отвивки мицелий в дальнейшем засыхал, как это видно на фотографиях.

Рост гриба Aspergillus niger в пробирках через 20 дней после отвивки зафиксирован на фиг. 31.



Фиг. 31. Рост гриба Aspergillus niger в опытных пробирках при различной дозировке квасцов на 20-й день.

В то время как в контрольной пробирке без антисептика вся поверхность среды сплошь покрыта черным мицелием гриба с плодоношениями, в остальных пробирках при дозировках квасцов от 1 до 3,5% наблюдается рост более медленно развивающегося беловатого мицелия, с образующимися в центре колоний черными плодоношениями гриба. При 4%-ной дозировке гриб не развивался. Таким образом, полученные результаты подтверждают данные других авторов о малой токсичности хромовых квасцов.

Стойкость пропитанной хромонатриевыми квасцами древесины

Опыты проводились с культурами двух вышеуказанных домовых грибов, выращенных в колбах Эрленмейера на питательном агар-агаре того же состава, как и в опытах с пробирками. Пропитка образцов древесины производилась в горячих ваннах по способу, описанному в методике, растворами квасцов, взятых в концентрациях 6, 10, 15 и 20%.

По некоторым причинам опыты пришлось закончить раньше намеченного срока. Опыты с Merulius domesticus были закончены через 2 месяца; опыты с пленчатым домовым грибом, заложенные позже — через 40 дней.

Контрольные образцы на 3-й день стали обрастать мицелием грибов, который на 6—7-й день распространился по всей поверхности образцов.

Для образцов, пропитанных 6—10%-ными растворами, начало роста мицелия отмечено также через 3 дня и полное обрастание поверхности образцов через 8 дней. На образцах, пропитанных 15—20%-ными растворами, мицелий развивался медленнее и более угнетенного вида, появился через 4 дня и через 9—10 дней распространился по всей поверхности.

При осмотре образцов после опытов для контрольных отмечены признаки довольно сильных повреждений под воздействием грибов.

Образцы, пропитанные 6—10%-ными растворами, в большинстве случаев имели признаки загнивания древесины; на пропитанных 15—20%-ными растворами следов загнивания не обнаружено. Данные по убыли сухого вещества в образцах после опытов приведены в табл. 12.

Таблица 12

Потери сухого вещества в опытах с пропиткой древесины квасцами

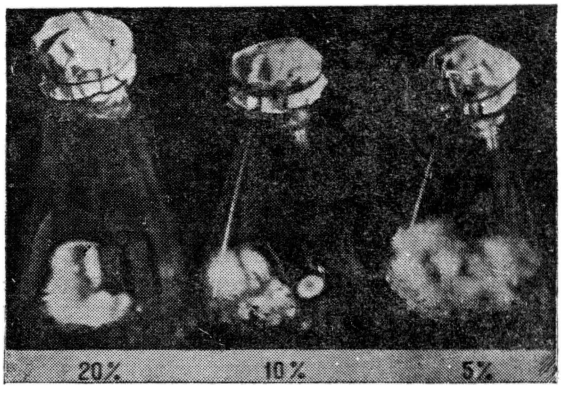
Название грибов	Условные обозначения образцов	Концентрация растворов, в %			
		20	15	10	6
Coniophora cerebella	К	9,6	46,2	25,0	18,1
	I	0	0	0	6,4
	II	0	0	0	2,8
Merulius domesticus	К	4,4	37,7	43,3	49,4
	I	0	0	1,12	—
	II	0	0	4,65	10,0

Как видно из таблицы, при пропитке 6%-ным раствором потери сухого вещества доходили до 10%, при пропитке 10%-ным раствором потери были незначительные, в остальных случаях потерь не было.

Результаты данных опытов также говорят о более слабой токсичности хромовых квасцов по сравнению с бихроматом натрия. Однако можно отметить, что пропитка древесины концентрированными растворами, оказывает защитное действие против загнивания.

Опыты с поверхностной обмазкой квасцами предварительно зараженной древесины

Образцы из сосновой заболони подвергались предварительному заражению Merulius domesticus в колбах Эрленмейера с чистой культурой этого гриба в течение месяца. После этого очищенные и просушенные образцы обрабатывались растворами квасцов в 5, 10, 20%-ных концентрациях путем обмазки 1, 2 и 3 раза (через сутки) и заложены в стерильные колбы для дальнейших наблюдений за развитием гриба.



Фиг. 32. Колбы из опытов с антисептированием квасцами предварительно зараженной древесины.

Через 5 дней на образце, обработанном однократно 5%-ным раствором, появился свежерастущий мицелий с торцевой стороны, через

10 дней мицелий уже пророс со всех сторон, а также появился на образцах, обработанных этим же раствором 2 и 3 раза, и на образцах с однократной обработкой растворами в 10 и 20%. По прошествии 20 дней отмечен рост мицелия на остальных образцах, за исключением обработанного 20%-ным раствором 3 раза. На фиг. 32 представлены колбы с опытными образцами, снятые на 21-й день. Слева находятся образцы, промазанные однократно, в середине—2 раза, справа—3 раза.

Через месяц все образцы заросли мицелием, а через 2 месяца был произведен учет сухого вещества опытных образцов и потери в весе указаны в табл. 13.

Таблица 13

Потери в весе опытных образцов в % к первоначальному абсолютно сухому веществу

Характер обработки образцов	Концентрация растворов в %		
	20	10	5
Обмазка 1 раз	37,07	34,74	41,0
» 2 раза	10,37	23,21	32 29
» 3 раза	Следы разрушения	18,43	24,68

Опытные образцы во всех случаях оказались сильно разрушенными, о чем свидетельствуют и приведенные в таблице цифры потерь сухого вещества. Менее всех поврежденным оказался образец после трехкратной обмазки 20%-ным раствором квасцов.

Здесь, как и в предыдущих опытах, наблюдается зависимость убыли сухого вещества от числа повторных обмазок. С увеличением количества обмазок древесины уменьшаются потери сухого вещества.

Следовательно, применяя многократную обмазку зараженной древесины концентрированными растворами хромонатриевых квасцов, можно на некоторый очень короткий срок (дней 20—30) задержать рост настоящего домового гриба. Однако с экономической стороны такое мероприятие мало выгодно, поскольку для этого потребуется большое количество антисептика.

ИСПЫТАНИЕ ХРОМПИКОВОЙ АНТИСЕПТИЧЕСКОЙ ПАСТЫ

Для химической обработки древесины с повышенной влажностью, а также в пораженных конструкциях часто употребляют антисептические пасты (суперобмазки) с большим содержанием антисептика, который постепенно диффундирует из нее во влажную древесину, пропитывая ее на большую глубину, чем при обработке водными растворами антисептиков.

Наиболее распространенными в строительстве являются суперобмазки, приготовляемые из фтористого натрия с экстрактом сульфитных щелоков, который используется в качестве клеющего вещества.

Поэтому в наших испытаниях антисептическая хромпиковая обмазка изготовлялась также на сульфитном щелоке и контролем служила фтористонатриевая суперобмазка. Опыты производились с антисептированием здоровой древесины и предварительно зараженной дереворазрушающими грибами древесины.

В хромпиковой суперобмазке в качестве антисептика применялись двухромовокислые соли калия и натрия, при дозировке в 30 и 50%.

Суперобмазка изготовлялась, как упомянуто выше, на сульфитном щелоке. Экстракт сульфитного щелока растворялся в воде при легком

подогревании, после чего к нему добавлялся порошкообразный антисептик, т. е. в данном случае двухромовокислый натрий или калий, или фтористый натрий в дозировках 30 и 50% по отношению к весу сухой массы компонентов (экстракт сульфитного щелока и торфяная мука).

Приготовленной таким образом пастой промазывались опытные образцы древесины. Промазанные пластинки вместе с контрольными (непромазанными) помещались в эрленмейеровские колбы с разводками чистых культур домовых грибов Merulius domesticus и Coniophora cerebella.

Опыты по антисептированию суперобмазкой здоровой древесины

1. Опыты в колбах

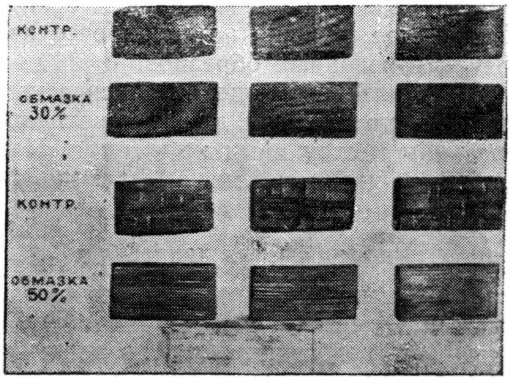
Антисептированные образцы подвергались воздействию домовых грибов в колбах Эрленмейера, где предварительно были выращены чистые культуры грибов на субстрате двух типов:

1) древесные опилки, увлажненные солодовой вытяжкой с сахарозой;

2) садовая земля с древесными стружками, увлажненная водой.

Срок опытов — 3-месячный.

Во время опытов производились систематические наблюдения за развитием грибов на опытных пластинках, помещенных в колбах. В результате наблюдений отмечено более медленное развитие домового гриба Merulius domesticus по сравнению с пленчатым домовым грибом.



Фиг. 33. Антисептированные хромпиковой суперобмазкой образцы после опытов.

При осмотре древесных образцов после окончания опытов было обнаружено, что слой пасты, нанесенной на поверхность образцов, растворился и древесина образцов приобрела зеленоватый оттенок, что служит показателем превращения бихроматов в хроматы. Антисептик проник глубоко в древесину.

Контрольные образцы, за исключением одного опыта, носили следы более или менее сильного разрушения, в то время как промазанные суперобмазкой образцы внешних признаков повреждения древесины не имели. Это достаточно хорошо видно на фиг. 33, где зафиксирован после опытов внешний вид образцов, которые обрабатывались пастой с хромпиком натрия.

Данные по учету убыли сухого вещества испытанных древесных пластинок приведены в табл. 14.

Таблица 14

Потери сухого вещества опытными образцами при испытании хромпиковой суперобмазки (в % к абсолютно-сухому веществу)

Название гриба	Субстрат на котором выращены грибы	Суперобмазка с $Na_2Cr_2O_7$				Суперобмазка с $K_2Cr_2O_7$				Суперобмазка с NaF	
		30%		50%		30%		50%		30%	
		Контрольные образцы	Промазанные образцы	Контрольные образцы	Промазанные образцы	Контрольные образцы	Промазанные образцы	Контрольные образцы	Промазанные образцы	Контрольные образцы	Промазанные образцы
Merulius domesticus	Опилки	3,2	0,5	0,8	0	—	—	—	—	1,4	0
	Земля	10,0	0	7,0	0	15,0	2,0	7,4	0	—	—
Coniophora cerebella	Опилки	23,0	1,3	41,0	0	—	—	—	—	—	—
	Земля	35,8	7,7	27,1	5,7	21,8	0,8	24,5	0	34,5	0

Анализируя приведенные данные, можно установить следующее:

1. Антисептированные пластинки в большинстве не имели потери в весе или обнаружили очень незначительные потери, не свыше 5—4%, что можно отнести за счет ошибок метода. Для контрольных пластинок потери сухого вещества наблюдаются во всех опытах и доходят в некоторых случаях до 35—40%. Таким образом, хромпиковая суперобмазка предохранила древесину от разрушения. При этом лучшие показатели дала 50%-ная суперобмазка и фтористонатриевая.

2. Более активным оказался пленчатый домовый гриб, в опытах с которым обнаружены более высокие потери в весе как для контрольных, так и для антисептированных образцов.

3. В отношении сравнительной оценки токсического действия примененных в суперобмазке различных двухромовокислых солей установить заметную разницу между ними не удается. Надо полагать, что по токсическим свойствам двухромовокислые натрий и калий близки друг к другу.

Опыты по антисептированию зараженной грибами древесины

Для опытов по антисептированию зараженной грибами древесины была взята сосновая древесина, естественно зараженная следующими дереворазрушающими грибами: Merulius domesticus Falck, Peniophora gigantea Mass, Trametes serialis Fries, из которой вырезались бруски длиною 12—15 см, шириною 3—4 см и толщиною около 1,5 см.

В целях оживления в древесине грибницы куски зараженной древесины предварительно проращивались во влажных камерах. После прорастания грибницы древесина сушилась в комнате при 15—20°С в течение 20 дней до воздушно сухого состояния. Затем часть образцов промазывалась суперобмазкой с 30%-ным содержанием хромпика натрия.

Промазанные пластинки 3 дня сушились на воздухе, а затем были уложены вместе с контрольными (непромазанными) в аквариумные стеклянные сосуды, наполненные влажными опилками. При этом нижняя половина была засыпана опилками, а верхняя оставлена на воздухе. Имелось в виду создать условия, напоминающие перекрытие.

Влажность опилок во всех случаях поддерживалась одинаковой (около 70 %).

Образцы лежали около года, затем они были вынуты и высушены до постоянного веса на воздухе.

Опытные образцы очень быстро увлажнились от опилок.

На верхних плоскостях контрольных образцов вскоре начался рост воздушной грибницы, которая особенно хорошо развилась на образце, пораженном грибом Peniophora gigantea, где мицелий начал распространяться даже вокруг образца в опилках, которые приняли в дальнейшем красноватый оттенок.

Развитие воздушной грибницы продолжалось в течение первых 2—3 месяцев, затем она высохла, и появился Penicillium sp., который появился и на промазанных образцах через некоторое время.

При осмотре промазанных образцов после опыта наблюдалось частичное растворение суперобмазки в нижней части, которая была погружена в опилки; в верхней же части корочка суперобмазки сохранилась.

На антисептированных образцах, зараженных Trametes serialis и Peniophora gigantea, появились продольные поверхностные трещины. Зараженный Merulius domesticus промазанный образец внешних признаков разрушения не имел, а на контрольном образце образовались многочисленные трещины.

Контрольный образец, зараженный Trametes serialis, сделался совсем трухлявым, а зараженный Peniophora gigantea стал очень легким.

Данные по убыли сухого вещества образцов после опыта помещены в табл. 15.

Таблица 15

	Merulius domesticus		Trametes serialis		Peniophora gigantea	
	Опытный образец	Контрольный образец	Опытный образец	Контрольный образец	Опытный образец	Контрольный образец
Убыль сухого вещества, в %	6	7	10	53	9	20

В опытах с настоящим домовым грибом разница в потере сухого вещества между промазанными и непромазанными образцами, судя по таблице, кажется незначительной. В действительности же, непромазанный образец носил явные следы разрушения древесины, в то время как промазанный образец был совсем цел по внешнему виду, но суперобмазка на нем сильно растворилась.

В остальных опытах разница в потерях сухого вещества между антисептированными и контрольными образцами настолько значительна, что не представляет никакого затруднения сделать вывод о том, что антисептирование хромпиковой суперобмазкой сильно задерживало развитие грибов в зараженной древесине и предохранило ее от быстрого разложения.

Таким образом, в результате проведенных опытов можно отметить следующее:

1. Хромпиковая суперобмазка в достаточной степени предохраняла древесину от загнивания (как 30%-ная, так и 50%-ная).

2. Промазка хромпиковой суперобмазкой, зараженной дереворазрушающими грибами древесины, подавляла их развитие и предохраняла древесину от быстрого разрушения.

Несмотря на это, практического значения она иметь не может.

Во-первых, возникают затруднения при изготовлении и использовании этой суперобмазки для антисептирования. Приготовленная паста чрезвычайно быстро застывает на воздухе в виде стекловидной массы, для растворения которой необходимо снова добавлять воды при нагревании. Очевидно, такое явление есть результат химических реакций,

происходящих при взаимодействии хромпика с экстрактом сульфитных щелоков.

Во-вторых, надо полагать, что двухромовокислые соли при этом переходят в хромовые. Как известно, сульфитные щелока содержат органические вещества и сернистые соединения, в присутствии которых производные 6-валентного хрома легко могут восстанавливаться до 3-валентного в кислой среде, которую имеют щелоки.

Следовательно, нет расчета использовать двухромовокислые соли для этой цели.

ВЫВОДЫ

Суммируя результаты всех проведенных опытов, имеем следующее:

1. Токсические свойства бихромата натрия в отношении домовых грибов Merulius domesticus и Coniophora cerebella при испытании на искусственной питательной среде оказались не ниже токсичности других водных антисептиков, как например фтористый натрий и др.

Для Merulius domesticus предельные дозы установлены: 0,1—0,2; для Coniophora cerebella: 0,2—0,3; для Aspergillus niger: 0,2—0,3.

2. Обработанная бихроматом натрия древесина путем пропитки 2%-ными растворами и выше при содержании 1% хромпика и выше в древесине (по расчету сухого вещества соли на сухое же вещество древесины) оказалась достаточно устойчивой к вышеуказанным домовым грибам.

3. Поверхностная дезинфекция здоровой древесины путем двукратной промазки 6—10%-ными растворами хромпика, подогретыми до 60—80°С, предохраняла древесину от разрушения домовыми грибами.

4. Двух-трехкратная промазка 10%-ным раствором хромпика предварительно зараженной домовыми грибами древесины временно задерживала развитие домового гриба (до 20—30 дней).

5. При испытании хромпика на искусственной питательной среде под воздействием света происходило снижение его токсических свойств вследствие способности восстанавливаться на свету в присутствии органических веществ.

При испытании на древесине сильного снижения токсических свойств хромпика при выдержке древесины на свету не наблюдалось.

6. Токсические свойства хромовокислого натрия ниже, чем хромпика. Пропитка древесины 5—6%-ными растворами хромата натрия и содержание 2,5—3% его в древесине оказалось недостаточным для защиты древесины от разрушения домовыми грибами.

7. Для хромонатриевых квасцов получены очень высокие предельные дозы в отношении домовых грибов: 2,5—3%, что говорит об их малой токсичности. Это подтвердилось и в опытах по стойкости пропитанной древесины.

8. Хромпиковая суперобмазка дала положительный эффект в отношении защиты древесины от гниения, но этот метод практического значения не имеет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе полученных данных использование натриевого хромпика для антисептирования древесины в целях защиты от загнивания в закрытых конструкциях можно считать приемлемым в случае отсутствия других антисептиков. Антисептирование можно производить путем поверхностной обработки и путем пропитки.

Однако надо иметь в виду, что двухромовокислые соли щелочных металлов имеют недостаток — ядовитые свойства. В силу этого при проведении антисептических работ необходимо очень осторожно обращаться

с хромпиком, так как при попадании его на слизистые оболочки происходит сильное раздражение их. Длительное воздействие хромпика на слизистые оболочки, а также и на кожу, может вызвать образование незаживающих ран.

Учитывая это обстоятельство, антисептирование хромпиком можно рекомендовать производить только путем промазки древесины кистями или вымачивания в ваннах, не допуская опрыскивания из гидропульта и тщательно соблюдая все правила безопасности при работе с хромпиком, предохраняя от него кожу, глаза и слизистые оболочки носа, рта и т. д.

В довоенное время стоимость хромпика натрия была несколько ниже стоимости фтористого натрия. Но фтористый натрий применяется в 3%-ном растворе, в то время как хромпик приходится применять в растворах не ниже 6%. Следовательно, антисептирование хромпиком обойдется не дешевле, чем фтористым натрием.

Однако при дефиците фтористого натрия можно воспользоваться и хромпиком для антисептирования древесины.

Хромовокислые соли натрия являются менее токсичными, чем двухромовокислые, и, следовательно, большого практического значения для защиты древесины иметь не могут.

В связи с этим и вопрос использования жидких отходов производства на заводе представляется малорентабельным, поскольку сточные воды содержат очень незначительное количество хроматов.

Что касается хромонатриевых квасцов, то подтвердились данные других авторов об их слабой токсичности в отношении домовых грибов, вследствие чего большого практического интереса для антисептирования древесины они также не представляют.

Однако в случае необходимости химической обработки древесины и отсутствия антисептиков можно воспользоваться и квасцами в концентрированных водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

Ванин С. И. Домовые грибы, их биология, диагностика и меры борьбы. Л. Кубуч, 1930.

Ванин С. И. Биологические способы испытания антисептиков, употребляемых для предохранения дерева от гниения. Труды Н.-техн. комитета НКПС, вып. 18, 1926.

Ванин С. И. Методы исследования грибных болезней леса и повреждений древесины. Гослестехиздат, 1934.

Ванин С. И. и Копытковский Б. Ф. Методы исследования антисептических веществ, применяющихся для консервирования на искусственной питательной среде. Сообщение 8 Гос. института сооружений, 1929.

Ванин С. И., Андреева И. Е., Владимирская Н. И. и Соколова Д. В. Домовые грибы и консервирование древесины. Ленинград, 1932.

Карлсен Г. Г., Большаков В. В., Коган М. Е., Свеницкий Г В. Курс деревянных конструкций. Стройиздат Наркомстроя, 1942.

Лекторский Д. Н. Пропитка древесины. Гослестехиздат, Москва, 1940.

Н.-и. институт пути НКПС. Консервирование древесины. Сборник статей, Трансжелдориздат, М. 1939.

Тюфяев В. А. Химические способы защиты дерева от гниения и облегченные способы консервирования, Москва, 1934.

Флеров Б. К., Попов К. А. и Мышенков. Новые методы борьбы с домовыми грибами. Сборник № 34, Н.-и. институт пути НКПС, Москва, 1934.

Петри В. Н. Изыскание новых антисептиков и способов антисептирования древесины. Стройиздат Наркомстроя, 1940.

Малькс и Трошель. Консервирование древесины. Москва, 1930.

Попов К. А. и Цешинская Н. И. Методика испытания действия антисептиков на дереворазрушающие грибы. Сборник № 17 Центр. ин-та научных исследований и реконструкции желез. пути НКПС, Москва, 1932.

Каракулин Б. П. К вопросу о методах испытания антисептиков, употребляемых при борьбе с домовыми грибами. «Советская ботаника» № 2, стр. 57—65, 1939.

Сапожников А. В. Химические средства борьбы с домовыми грибами. Сообщение 4 Гос. ин-та сооружений, М. 1929.

Копытковский В. Ф. Результаты исследования некоторых антисептиков на искусственной питательной среде. Труды Н.-техн. комитета НКПС, вып. 18, 1926.

Демидова З. А. Новое антисептическое средство. «Опыт стройки» № 2, Свердловск 1936.

Лазарев Н. В. и Астраханцев П. И. Химически вредные вещества в промышленности, часть 2, 1935.

Успасский П. П. Древесина и ее обработка, 1946.

Голдин М. М. Антисептическая защита деревянных конструкций, 1945.

Попов К. А. Пропитка диффузионным методом деревянных искусственных сооружений, 1946.

Abegg. Handbuch der anorganische Chemie, Bd. 4, S. 64.