

den. Zur Untersuchung wurde auch hier eine Reihe Spektralanalysen gemacht. Es traten hier unzweifelhaft verschiedene neue Eisenlinien und einige wenige Titanlinien auf. Auch dies Ergebnis wird durch die Synthese erhärtet, die mit gleichen Stoffen gleiche Farben erzielt, d. h. besonders nur mit Eisen. Nun scheint zwischen Eisen und Titan auch hier ein bestimmtes Verhältnis zu bestehen, woraus sich die Annahme der Färbung durch ein bestimmtes Mineral in kolloider Verteilung schließen ließe. Es wäre also möglich, daß winzigste Kristalle oder besser Kristallkeime von Titaneisen in Form von Ilmenit die Teilchen bilden, da diese beiden ja Glieder der Korund-Eisenglanzgruppe sind. Da Korund stets als Begleiter in Ergußgesteinen oder als deren Kontaktmineral zu finden ist, wäre dann weiter zu schließen, daß infolge der vorzüglichen Kristallisationsfähigkeit des Aluminiumoxyds dieses bei gleichzeitiger Auskristallisation des Titaneisens dasselbe einschloß und seine Weiterausbildung über den Zustand des Keims hinaus unmöglich machte. Dies über die Entstehung der Farbe bei Saphiren. Die Möglichkeit der Bildung von Ultramikronen bei Mineralien mit völlig artfremden Teilchen ist natürlich von Fall zu Fall zu betrachten.

Bei den zuerst besprochenen Mineralien Steinsalz, Flußspat und Quarz, wohl auch noch anderen mit entsprechender Färbung, läßt sich die Frage allgemein behandeln. Hier ist nach den Versuchen von Doelter⁸⁾, Goldstein⁹⁾ u. a. m.¹⁰⁾ anzunehmen, daß der Einfluß radioaktiver Strahlung die Färbung veranlaßt. Es ist wohl zu denken, daß durch diese energetische Behandlung eine teilweise Aufspaltung von Molekülen stattfinden kann, soweit es die Beständigkeit des betreffenden Kristallgitters zuläßt. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, daß sehr häufig, fast meistens radioaktive Erscheinungen in Verbindung mit diesen Mineralien auftreten. So zeigen in bezug auf Steinsalz sehr viele Solquellen diese Wirkung, die Barytausscheidungen aus diesen sind öfters radiumhaltig. Als Beispiel erwähne ich Bad Kreuznach und Münster am Stein. Bei Flußspat hat Mügge im Mineral selbst solche Verbindungen nachgewiesen. Bei Quarz führt häufig das Muttergestein radioaktive Mineralien, z. B. Orthit. Es ist aber auch möglich, daß bei der Entstehung des Minerals aus Lösungen diese solche Stoffe enthielten.

Zusammenfassend sei nochmals gesagt, daß die Farbe des blauen und violetten Steinsalzes nach zahlreichen Untersuchungen sicher auf der kolloiden Verteilung von metallischem Natrium beruht. Ganz ähnlich sind die Farben bei Flußspat, der metallisches Calcium enthalten dürfte, und bei Quarz, besonders Rauchquarz und Citrin zu denken, bei denen die Farbe durch elementares Silicium bedingt ist. Diese freien Elemente sind wohl sicher durch radioaktiven Einfluß während und nach der Bildung des Minerals durch Molekülaufspaltung freigemacht worden.

Allochromatische, kolloid gefärbte Mineralien vom Typus des Saphirs enthalten als färbendes Agens einen völlig molekülfremden Körper, der bei der Bildung des Kristalls in höchster Dispersion eingeschlossen wurde. Hier im besonderen Falle des Saphirs scheint zweifellos Titaneisen die entscheidende Rolle zu spielen. [A. 250.]

⁸⁾ N. J. 1910, S. 10; 1910, S. 165; 1911, S. 163; 1912, S. 11; 1913, S. 358; 1922, S. 143.

⁹⁾ Wiedemanns Ann. 54, 371 ff. [1895].

¹⁰⁾ Wiedemanns Ann. 59, 487 ff. [1896]; N. J. 1907, II, S. 170; 1906, II, S. 178.

Über die humifizierende Einwirkung von *Merulius lacrymans* auf Hölzer.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Huminkörper

von K. KÜRSCHNER.

Laboratorium der Lehrkanzel für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

(Eingeg. 10. Aug. 1926.)

Über Ursache und Verlauf der Humifizierung verholzter Membranen kann heute noch nichts Sicheres ausgesagt werden. In Anbetracht des Umfanges und der Wichtigkeit dieser Destruktionsvorgänge, deren einzelne Abschnitte durch die allerdings sehr vage umschriebenen und schwankenden Begriffe *Vermoderung* (= unvollständiger Verwesung), *Verrotung* und *Kohlebildung*¹⁾ kurz gekennzeichnet werden mögen, erscheint es nicht überflüssig, die ersten, *rezenten* Veränderungen, wie sie das abgestorbene Pflanzenmaterial unter dem Einflusse unzweifelhaft biochemischer Prozesse durchmacht, des näheren zu untersuchen, namentlich da die Natur reichlich Gelegenheit zur Beschaffung von — allerdings nur — Gemischen solcher vorwiegend primär entstehender Abbauprodukte bietet, die gewissermaßen vor unseren Augen und ohne Mitwirkung höherer Temperaturen und tiefeingreifender Chemikalien — oft mit überraschender Schnelligkeit — gebildet werden.

Es ist solchermaßen zu erwarten, daß die „Moder“, wie sie sich unter Verlust der pflanzlichen Struktur durch den Einfluß aerober Bakterien in reichlichem Maße in unseren Wäldern bilden, nach Aufschluß über diesen ersten Umwandlungsprozeß der verholzten Membran werden geben können. Insbesondere scheinen jedoch verschiedene holzerstörende Pilze (Xylophagen) geeignet zu sein, zur Aufklärung des Baues der zunächst entstehenden Derivate „humin“-artiger Natur beizutragen; diese Pilze rufen im Holze Erscheinungen hervor, welche den mit Braunfärbung und Bildung zum Teil wasser- und alkalilöslicher (saurer?) Produkte einhergehenden, bei niedriger Temperatur und im sauren Substrat erfolgenden Vermoderungsvorgängen auch insofern ähnlich sind, als sie beide aller Wahrscheinlichkeit nach durch enzymatische Kräfte hervorgerufen, zu Körpern von huminartigem Bau führen²⁾.

Die verholzten Membranen werden durch die Holzpilze unter teilweisem Verschwinden der Cellulose³⁾ und aller Wahrscheinlichkeit nach auch auf Kosten der Ligninkörper (siehe später) humifiziert. Die Dauer einer solchen Zersetzung beträgt bei der optimalen Temperatur von etwa 20° bloß einige Monate. Wie das mikroskopische Bild zeigt, wird auch hier die Struktur der Pflanze durch die *vorzugsweise* (enzymatische) Auslaugung der

¹⁾ Vgl. K. Kürschner, „Zur Frage des Humifikationsvorganges“, Braunkohlen- und Brikettindustrie 1925; Nr. 40, 41, 42 u. 43.

²⁾ An älterer Literatur vgl. die ausgezeichneten, umfassenden Untersuchungen R. Hartigs, „Zersetzungsercheinungen des Holzes“, Berlin 1878; „Lehrbuch der Baumkrankheiten“, Berlin 1889, S. 16; „Wichtige Krankheiten der Walddölzer“, Berlin; „Der echte Hausschwamm“, Berlin 1885. Bereits damals schreibt Hartig die chemischen Änderungen der Hölzer fermentativen Einwirkungen der auf ihnen wuchernden Pilze zu. Vgl. diesbez. weiter: Hjort, Ztrbl. Physiol. 10, 192 [1896]; Bourquelot u. Hérissé, Compt. rend. Soc. Biol. Série IX, V, 804 (1893) usw.

³⁾ C. Wehmer, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32, 601 [1914]; B. 48, 130 [1915]; Bray u. Andrews, J. Ind. Eng. Chem. 14, 35 [1922] usw., über sonstige cellulosezerstörende Pilze vgl. van Ittersson, Ztrbl. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt., Abt. 11, 689 [1904].

Cellulose stark verändert. Immerhin verschwindet die Cellulose nicht vollständig. Nach Fr. D u y s e n ⁴⁾ ergibt das von *Merulius*, *Polyporus vaporarius*, *Lenzites* zerstörte, humifizierte Holz nach Herauslösung der Inkrusten mittels Diaphanols (Chlordioxydessigsäure) als Skelettsubstanz Cellulose. Pilzzersetztes Fichtenholz zeigt, in Übereinstimmung mit dem eben Dargelegten, sowohl Cellulose- als auch Ligninreaktionen.

Hier etwa gewonnene Erkenntnisse können uns offenbar nur über die Anfangsstadien eines überaus komplizierten Prozesses orientieren, dessen letztes Glied schließlich, als Endeffekt zahlreicher, teils biochemischer Vorgänge, teils Veränderungen sekundärer und tertiärer Natur unter dem Namen *Kohle* einen landläufig ziemlich festumschriebenen Begriff darstellt. Wie weit nun allerdings die Herrschaft der erwähnten biochemischen Prozesse bei der Kohlenbildung reicht und wann die, mit einem bequemen Wort als „spontan“ bezeichneten Umwandlungen sekundärer usw. Art beginnen, darüber kann nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nichts ausgesagt werden. Ob an diesen als „spontan“ vorläufig festgelegt erscheinenden Vorgängen etwa auch ultramikroskopische Bakterien ⁵⁾ durch ihre Enzyme beteiligt sind, ja ob die Existenz derartiger Submikroben überhaupt sichergestellt ist ⁶⁾, erscheint derzeit fraglich.

Bei der Betrachtung der uns in Form von Pilz-umwandlungsprodukten der Hölzer zur Verfügung stehenden Körpergemische muß berücksichtigt werden, daß, wie schon kurz angedeutet wurde, weder die Zerstörung der Cellulose, bei mehr oder minder weitgehendem Erhaltenbleiben der Lignine (Rotfäule der Hölzer), noch umgekehrt das Verschwinden der letzteren und das Zurückbleiben von Cellulose in wesentlich unversehrtm Zustande (Weißfäule) glattverlaufende Prozesse darstellen, die zu den Restkörpern Cellulose einerseits oder Ligninsubstanzen andererseits führen. Abgesehen davon, daß sowohl die Cellulose durch den gleichzeitigen Einfluß von Atmosphärien, Licht, Bakterien usw. zum Teil Veränderungen unterliegt, und ebenso „Lignin“, als eine gegen Oxydation recht empfindliche Körpergruppe (und diese ersten Umwandlungen der abgestorbenen Pflanze stellen durchaus oxydative Vorgänge dar) der teilweisen Dekomposition und Bildung huminartiger Stoffe anheimfällt, liefert hier schon die primäre Tätigkeit der Holzpilze Produkte, bei welchen neben einer Anreicherung des einen der beiden Hauptbestandteile der Hölzer der zweite in verschiedenen Mengen, mehr oder minder angegriffen, zurückbleibt ⁷⁾.

Zur Untersuchung der chemischen Einwirkung von Xylophagen auf verholzte Membranen eignet sich nun besonders der echte Hausschwamm, *Merulius lacrymans*,

welcher ähnlich den meisten Holzpilzen auf Cellulose bei Gegenwart der üblichen Nährsalze gezüchtet werden kann ⁸⁾. Im Wald ist er bisher allerdings erst in wenigen Fällen, und zwar als Saprophyt an toten Holz- und Borkenteilen beobachtet worden ⁹⁾. Die durch ihn stattfindende chemische Umwandlung darf aber nach dem Gesagten ebenfalls nicht nur als Aufzehrung eines (überwiegenden) Teiles der Cellulose neben den Zuckeranteilen der Ligninsubstanzen ¹⁰⁾ angesehen werden; es findet dabei auch eine Umbildung der Residua zu einem komplizierten Gemisch geringeren teils unveränderter, größtenteils verschieden weit depolymerisierter und aufgespaltener Substanzen huminartigen Baues statt. Der nach dem Verschwinden von rund 50 % des Holzes verbleibende Rückstand (die übrigen 50 % gehen in CO₂, H₂O, N₂O₅, SO₃ neben ein wenig Pilzsubstanz über) enthält solche huminartige Körper, die zum Teil in Wasser, zum Teil alkalisch und auch säurelöslich sind und nach der Extraktion mit diesen Lösungsmitteln als Hauptmenge des vorgelegenen zerstörten Holzes in Form von Rückständen torfartigen Aussehens und scheinbar saurer Reaktion (s. u.) hinterbleiben.

Es ist naheliegend, mit Hilfe verschiedener Extraktionsmittel zu versuchen, die gebildeten „Huminsäuren“ zu isolieren und an Hand einer als selektiv angesprochenen Löslichkeit eine Klassifizierung ¹¹⁾ vorzunehmen. Wie indessen später ausgeführt werden soll, haben Versuche bewiesen, daß ein exakt nachweisbarer aromatischer Bestandteil in allen diesen mit verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommenen Extrakten der hier entstandenen, stets zusammengesetzten Substanzen durchwegs derselbe ist und die Anzahl gelöster Prozente von „Huminsäuren“ vielfach eine Funktion der Zeit darstellt, so daß bei genügend langer Einwirkung weniger heftig eingreifender „Lösungsmittel“ ähnliche Resultate erzielt werden können, wie bei den aggressiveren Vertretern (Natronlauge). Wie variabel die Ergebnisse sind, welche verschiedene Forscher durch ein derartiges Herauslösen aus einzelnen Holzmustern erhalten können, zeigen z. B. die Zahlen, welche P. K l a s o n und C. W e h m e r bei der Extraktion gesunder Hölzer mittels Wassers feststellten. W e h m e r fand dabei 2,33 % Wasserlösliches ¹²⁾, K l a s o n brachte bei feiner Verteilung und langer Kochdauer bis 12 % des Holzes in Lösung ¹³⁾. In beiden Fällen handelte es sich um Fichtenholz.

Der durch den Pilz hervorgerufene Zerfall ist auch im gleichen Präparate nicht überall derselbe. Von den entstandenen alkalilöslichen Körpern ist je nach Konzen-

⁴⁾ Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40, 93 [1922].

⁵⁾ E. Melin, „Ultramikroskopische Mikroben im Waldboden“, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40, 21 [1922].

⁶⁾ H. Molisch, „Über Ultramikroorganismen“, Bot. Ztg. 1908, S. 139, schreibt: „Die lebende Substanz scheint in Form des individuellen Lebens zum mindesten in der Regel über eine untere Grenze, die mit der mikroskopischen Wahrnehmung unserer besten Immersionssysteme so ziemlich zusammenfällt, nicht hinauszugehen, vielleicht weil das Lebendige eine so komplizierte chemische Zusammensetzung und Organisation aufweist, daß diese nur innerhalb eines gewissen Volums möglich ist, das schon an die Grenzwerte der mikroskopischen Wahrnehmung knapp heranrückt oder mit ihnen zusammenfällt“.

⁷⁾ Über die amylolytischen, proteolytischen, cellulolytischen u. glucosidspaltenden Fermente der *Merulius*-auszüge vgl. die eingehende Darstellung Ph. K o h n s t a m m s, Beihefte botan. Ztrbl. 1901, S. 90—122.

⁸⁾ Vgl. auch C. W e h m e r, a. a. O.; weiters Ph. K o h n s t a m m, Beihefte botan. Ztrbl. 1901, S. 93 ff.; ferner C. v. T u b e u f in F. L a f a r s „Handbuch der techn. Mykologie“ III, S. 308; Jena 1905—14.

⁹⁾ C. v. T u b e u f, Naturw. Zeitschrift f. Land- und Forstwirte 1903, Bd. I, S. 89.

¹⁰⁾ Hexosanen, Pentosanen, Glucose usw. — S c h o r n s t e i n (Verhandl. zool.-botan. Ges. Wien 52, 361 [1902]) konnte Holzgummi (Pentosan) mit der T o l l e n s s c h e n Reaktion im Hausschwammholz nicht immer nachweisen.

¹¹⁾ Wenn wir uns innerhalb dieses, chemisch noch so ungeklärten Gebietes auf dem Trockenen befinden, was beiläufig gesagt, der normale Zustand ist, so wird zu einer neuen Namensgebung gegriffen, die hier naturgemäß (da es sich nicht um klar definierte Körper handelt) nicht nur keinen Schritt vorwärts bedeutet, sondern eher imstande ist, Verwirrung anzurichten; Verhältnisse, wie sie sich in analoger Weise auf dem verwandten Ligningebiete widerspiegeln.

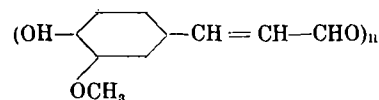
¹²⁾ C. W e h m e r, Brennstoff-Chemie 6, Heft 7 [1925].

¹³⁾ P. K l a s o n, „Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure“, Heft 2, S. 31, Berlin 1911.

tration der Lösung nur ein Teil fällbar, wie schon aus der verbleibenden Braunfärbung der Lösung nach stattgefundener Fällung hervorgeht. Man sieht, daß nach alledem durchaus uneinheitliche Produkte vorliegen, so daß mir eine Klassifizierung, die den Anschein der Exaktheit erweckt, aber (da es sich hier doch um jeweils verschiedenartig zusammengesetzte Gemenge von Übergangsstufen handelt) nur nach lediglich äußeren Gesichtspunkten erfolgen kann, unangebracht erscheint¹⁴⁾. Bei der überwältigenden Vielfältigkeit der an die Lebenserscheinungen geknüpften Chemismen kann hier eben eine Übersicht derzeit nur in ganz großen Zügen gegeben werden.

Im Zusammenhang mit dem eben Gesagten und in dem Bestreben, die Aussichten einer etwaigen chemischen Einordnung der (durch die betrachteten, vorwiegend Cellulose zerstörenden Xylophagen) gebildeten Abbauprodukte der Hölzer zu erwägen, erscheint es nicht überflüssig, hier die Zusammensetzung der verholzten Substanz vom chemischen Standpunkt zu streifen. — Die Hölzer stellen nach der heute wohl allgemein durchgedrungenen Ansicht von Wislicenus¹⁵⁾, die übrigens in primitiver Weise schon in den ersten Anfängen der Holzchemie geäußert wurde (eine Anschauung, für die heute auch zahlreiches Versuchsmaterial spricht), eine innige Durchwachsung der Cellulosemembran als Oberflächenkörper mit den darauf durch Koagulation niedergeschlagenen Elementen des Bildungs- oder Kambialsaftes, den Ligninsubstanzen, dar. Wir wollen hier von den anderen, für den Chemismus der zu beschreibenden Umwandlungen mehr oder minder nebensächlichen Bestandteilen, die in Summe nur wenige Prozente des Holzgewichtes darstellen, absehen. (Durch das proteolytische Enzym des *Merulius* z. B. wird das Plasma der Holzparenchymzellen, wie überhaupt aller eiweißhaltigen Bestandteile der Stämme in resorbierbare, lösliche Substanzen überführt. Dabei mag wohl auch die Acidität des umgebenden Mittels beschleunigend wirken¹⁶⁾. Bei dem sehr ähnlichen anatomischen Bau der Hölzer und der Einheitlichkeit des ihnen zugrunde liegenden Hauptbestandteiles, der Cellulose, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der zweite maßgebende Faktor „Lignin“ oder besser gesagt, die landläufig als zweiter Hauptbestandteil der Hölzer zusammengefaßten, durch besondere Summeneigenschaften gekennzeichneten Ligninkörper es sind, welche an der großen Mannigfaltigkeit, namentlich des physikalischen Verhaltens der Hölzer, Schuld tragen. Die Ligninkörper sind, wie ich schon durch diese Bezeichnung andeuten möchte, zusammengesetzter Art, eine Erkenntnis, die auf experimentellen Untersuchungen beruht¹⁷⁾ und sich im Gegensatz zu der vielfach vertretenen Anschauung von der Einheitlichkeit

„des Lignins“ leider erst allmählich durchzusetzen beginnt¹⁸⁾. Sie sind Stoffe etwa drei Fünftel aromatischen, zwei Fünftel kohlehydratartigen Baues. Die Hauptrolle im „ α -Lignin“ weist P. K l a s o n nach Beiseitelegung seiner früheren Hypothesen, einem polymeren Koniferylaldehyd



zu¹⁹⁾.

Auch C. F. C r o s s²⁰⁾ spricht neuestens von einer „side chain of the acrylic type“ im aromatischen Ligninanteil und führt weiter aus: „this analogue of cinnamic aldehyde reacted similarly“. . . Ähnliches konnte auch ich feststellen. Bei zahlreichen, mit den verschiedensten einheimischen und exotischen Nadel- und Laubhölzern vorgenommenen Untersuchungen erzielte ich durch thermische Spaltung und darauffolgende Sublimation stets dieselben Abbauprodukte, Vanillin und Vanillinsäure, welche, wie ich in verschiedenen Abhandlungen eingehender erörtert habe²¹⁾, als Umwandlungsprodukte eines Glucosids²²⁾ (und zwar polymerisierten Koniferins) aufzufassen sind, das bei der thermischen Aufspaltung in analoger Weise wie bei der Behandlung mit Säuren, Alkalien oder Enzymen in Glucose und (polymerisierten) Koniferylalkohol zerfällt, welcher letzterer bei der Sublimation zu Vanillin und Vanillinsäure oxydiert wird. Erst vor kurzem konnte ich aus einer Reihe bisher noch nicht untersuchter exotischer Hölzer (Platane usw.) diese letztgenannten Körper ebenfalls in reichlichem Maße darstellen.

Die Möglichkeit der Gewinnung beträchtlicher Mengen von Vanillin und Vanillinsäure nicht nur aus den verschiedensten Ligninen, deren acetylierten, chloracetylierten, sulfonierten usw. Derivaten, Modern, diluvialen Hölzern, manchen Huminsäuren²³⁾ usw. legte den Gedanken nahe, auch die durch den Einfluß von *Merulius lacrymans* zerstörten Hölzer (d. h. das nach erfolgtem Abbau der Hauptmenge ihres Celluloseanteiles zurückbleibende Material) auf das Vorhandensein von Vanillin und Vanillinsäure, bzw. auf die Gewinnungsmöglichkeit dieser Körper aus den entstandenen vorwiegend den Ligninsubstanzen entstammenden „Huminen“ zu prüfen. Gleichzeitig würde ein Abfangen dieser Stoffe für die vom Verfasser oben kurz dargelegte, an anderer Stelle ausführlich erörterte Auffassung des Baues der Ligninsubstanzen und des ihm zugrunde liegenden, besonders widerstandsfähigen und bis in entfernte Abkömmlinge verfolgbaren polymerisierten Koniferylalkohol-Komplexes sprechen. Es war also die Möglichkeit einer Kontrolle dieser anderweitig eingehender vertretenen Anschauung vom biochemischen Standpunkte aus gegeben.

¹⁸⁾ Vgl. G. J. R i t t e r, Ind. and eng. Chem. 17, 1194 [1925].

¹⁹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1764 [1925].

²⁰⁾ S. Chem. Ind. 44, 267–270 [1925].

²¹⁾ Brennstoffchemie 6, Heft 8, 10, 11, 12, 19 [1925]; ferner „Mikrochemie“, Heft 1/2 (1925); Mitteilungen des Hauptvereins deutscher Ingenieure in der tschechoslowakischen Republik, Heft 12 (1924); Heft 1, 2, 3, 5 und 6 (1925) usw.; vgl. auch H. U r b a n, Cellulosechemie VII, 74 (1926).

²²⁾ Nach M. M. M e h t a, „The Biochemical Journal“ 19, 958 [1925], „scheint Lignin in chemischer Bindung mit Cellulose und verwandten Polysacchariden, und zwar als ein aromatisches Glucosid vorzukommen“. Vgl. auch P. K l a s o n, B. 58, 380 [1925].

²³⁾ Z. B. solchen, wie sie aus dem Lignin der Berginanlage Mülheim-Ruhr isoliert werden konnten; in sehr geringer Menge aus Huminsäuren „Merck“.

¹⁴⁾ Mit Recht spricht P. K a r r e r (Polymere Kohlehydrate, S. 273, Leipzig 1925) von „allen jenen außerordentlichen Schwierigkeiten, die der Trennung amorpher Substanzen allgemein hinderlich sind“.

¹⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 27, 213 [1920]; Cellulosechemie 6, 45 [1925].

¹⁶⁾ C. S. H u d s o n, Amer. chem. Soc. 30, 1160 [1908]; S ö r e n s e n, Biochem. Ztschr. 21, 279 [1909]; E u l e r u. L a u r i n, ebenda 108, 64 [1919].

¹⁷⁾ Vgl. K. K ü r s c h n e r, „Zur Chemie der Ligninkörper“, Stuttgart 1925. (Dasselbst auch eine Auswahl der bezüglichen Literatur unter Verzicht auf die lediglich verwirrend wirkenden, vielfach heftigste Widersprüche aufweisenden Einzelheiten derselben, die heute schon Bände füllen würden.) Vgl. weiters insbesondere E. H ä g g l u n d, „Zur Kenntnis des Salzsäurelignins“, H ö n i g - F e s t s c h r i f t S. 24, Dresden-Leipzig 1923; ferner K. K ü r s c h n e r, „Über Pentosane im Fichtenlignin“, ebenda, S. 36.

Im meruliuszerstörten Holze liegt eine Humifizierung vor, welche zum Unterschied von den im Laboratorium durchgeführten, rapid einsetzenden Umwandlungen, unter milden Bedingungen durch natürliche Kräfte hervorgerufen wird. Während des weiteren solche Humifizierungserscheinungen künstlich fast nur unter Zuhilfenahme von Alkalien (übrigens meist auch nur den äußeren Umständen nach) zu verwirklichen waren^{23a)}, da Ligninsubstanzen bekanntlich gegen Säuren äußerst widerstandsfähig sind, verläuft hier der Prozeß, wie später ausgeführt werden soll, unter Einflußnahme verhältnismäßig leicht zu charakterisierender Kräfte in saurem Milieu.

Es soll nun versucht werden, in Kürze anzugeben, in welcher Richtung die natürliche, durch Holzpilze hervorgerufene Humifizierung verfolgt werden kann. — Wie schon kurz erwähnt, ist der typische Vertreter dieser „Spezialisten für Holzzersetzung“²⁴⁾ der echte Hausschwamm; daneben kommen vorwiegend *Coniophora*, *Polyporus*- und *Lenzites*-arten in Betracht. Sie sind Cellulosezerstörer. Nur ein Typ läßt die Cellulose fast unverändert, das ist der Erreger der Weißfäule der Hölzer.

Er zehrt die Ligninkörper fast vollständig auf und hinterläßt die Cellulose als mürbe, reinweiße Masse. C. Wehmer konnte in solch weißfaulem Holze in einem Falle nur mehr 0,6 % fällbarer Huminsäuren feststellen²⁵⁾. Die Elementaranalyse eines von mir in Südmähren (Ung. Ostra) gefundenen weißfaulen Holzes ergab folgende Werte:

21,605 mg Subst.: 33,020 mg CO₂, 11,790 mg H₂O.
Gef. C 41,68, H 6,09.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Zahlen in Anbetracht der vielen unkontrollierbaren Nebeneinflüsse sehr gut mit dem entsprechenden Wert für reine Cellulose überein. (C 44,42, H 6,22.)^{25a)}

Daß die reine Cellulose für den Hausschwamm nur eine Nahrung mäßiger Güte darstellt, deren langsame und unvollständige Aufzehrung in Anbetracht des oben gekennzeichneten, verhältnismäßig raschen und weitläufigen Zerstörtwerdens der befallenen Hölzer²⁶⁾ zunächst merkwürdig erscheint, wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß der Zusatz löslicher organischer Nährstoffe, wie Zucker u. dgl.²⁷⁾ ein eminentes Fortschreiten des Zerfalls bedingt und eben in den Hölzern u. a. durch die Spaltung des im Hauptteil glykosidisch gebauten Lignins, Zucker verhältnismäßig reichlich zur Verfügung stehen. *Merulius* und ähnliche *Coniophora* hinterlassen, auf reiner Cellulose und anderen Kohlehydraten kultiviert, zum Teil lichte, neutral reagierende Rückstände, welche letztere keine

Huminreaktion (Braunfärbung mit NaOH) zeigen. — Das landläufig als „Lignin“ erhältliche, dunkelgefärbte und vom natürlichen weitgehend verschiedene²⁸⁾ Material wird hier überhaupt nicht angegriffen; durch den Pilz werden bloß die dargebotenen Nährlösungen umgesetzt. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß dieses „Lignin“ in einer den Holzpilzen nicht zusagenden Form vorliegt, was schon durch den von mir nachgewiesenen, mitunter beträchtlichen Gehalt an freier Salzsäure — noch von seiner fabrikmäßigen Gewinnung als Nebenprodukt der Holzverzuckerung herrührend — bedingt sein kann. Reine, den natürlichen möglichst nahekommende Ligninkörper, werden durch *Merulius lacrymans* sicherlich in gleichem Sinne, wie die in ihrer natürlichen Bindung in den Hölzern befindlichen, also unter Bildung humifizierter Abkömmlinge umgesetzt werden.

Da die Pilzhyphe in den von *Merulius lacrymans* zersetzten Hölzern im Grunde genommen, wie das mikroskopische Bild zeigt, ziemlich selten sind, das verholzte Gewebe daher nur an verhältnismäßig wenigen Stellen mit ihnen in direkte Berührung kommt, so muß angenommen werden, daß die ziemlich gleichmäßige Zersetzung des Materials durch Stoffe erfolgt, die auch außerhalb der Pilzfäden ihre aufspaltende Wirkung äußern können, nämlich Enzyme. Daß es sich übrigens bei der Durchwucherung des Holzes auch um teilweise mechanische Wirkungen handelt, zeigt das Aufsuchen minder starker Membranstellen (Tüpfel von Fichtenholztracheiden), wie dies bei Schimmelpilzen (*Penicillium* usw.) festgestellt worden ist²⁹⁾.

Es ist nicht ohne Interesse, auf die zur Klärung der Pilzenzymwirkung vorgenommenen Untersuchungen kurz einzugehen. Kohnstamm unternahm — nach Feststellung unzweifelhaft vorhandener amylytischer, proteolytischer und glykosidspaltender Fermente im *Merulius* auszug Versuche³⁰⁾, um zu ermitteln, ob nach Zerstörung des Substrates durch die holzbewohnenden Pilze noch Anteile der Fermente in dem Reste des zerstörten Holzes zurückbleiben.

„Kein Pilz eignet sich zu derartigen Untersuchungen, wie *Merulius lacrymans*, bei dem mit der Erschöpfung des Holzes an nahrungstüchtigen Substanzen das Mycel abstirbt, und dessen Protoplasma in die jüngeren Mycelteile abwandert³¹⁾, so daß im letzten Zersetzungsstadium nunmehr eine braune Masse übrigbleibt, die wohl noch die Struktur des Holzes zeigt, in der aber kein Rest der Pilzhyphe mehr aufzufinden ist.“

Kohnstamm macerierte sehr stark zersetztes *Merulius*holz zweimal zu je 12 Stunden mit stark chloroformhaltigem Wasser und preßte sodann unter 350 Atm. Druck aus. Die erhaltene Flüssigkeit war dunkelbraun, wies Geruch und Geschmack des Holzes auf, aus dem sie gewonnen worden war, reduzierte Fehlings-Reagens und behielt bei guter Eiskühlung 4–6 Wochen ihre fer-

^{23a)} Ich sehe hier von den mit dunkler Verfärbung einhergehenden Veränderungen der Ligninkörper ab, die durch hochkonzentrierte Säuren hervorgerufen werden.

²⁴⁾ C. Wehmer, Brennstoffchemie 6, Heft 7 [1925].

²⁵⁾ Ebenda.

^{25a)} Ähnliche Werte erzielte ich bei der Elementaranalyse typischen weißfaulen Buchenholzes, das mir von Oberförster K. Schweigler-Karlstift N. Ö. freundlichst überlassen wurde.

²⁶⁾ C. Wehmer, ibid., isolierte aus 3 g zersetzten Fichtenholzes 0,749 g Cellulose. Da diese 3 g zersetzten Holzes etwa 6 g gesunden entsprechen, so geht daraus hervor, daß der Cellulosegehalt von rund 50 % auf 12½ % gesunken ist.

²⁷⁾ C. Wehmer, „Einheimische Pilze“, Heft 3, 80 [1915]. Vor kurzem wurde ich von Geometer Harrer auf das Fortwuchern von *Merulius lacrymans* innerhalb von Aktenfaszikeln (chemisch: Cellulose mit teilweise organischen Zusätzen) aufmerksam gemacht, auf welche der Pilz von einer benachbarten infizierten Holzwand übergegriffen hatte.

²⁸⁾ K. Kürschner, Chem.-Ztg. 48, 461 [1924].

²⁹⁾ Vgl. Miyoshi, „Durchbohrung von Membranen durch Pilzfäden“, Jahrb. wissensch. Botanik 28, 277 [1895]; weiters C. v. Tubeuf in F. La far s „Handbuch der technischen Mykologie“ III, S. 314.

³⁰⁾ Beihefte botan. Ztbl. 1901, S. 101 ff. Interessant ist die Angabe F. Czapeks (Ber. bot. Ges. 17, 166 [1899]): „Das Pilzextrakt verliert seine holzzeretzende Kraft vollständig, wenn es zuvor einmal aufgekocht worden ist. Durch Alkohol läßt sich als weißer wasserlöslicher Niederschlag eine Substanz fällen, welcher nach einem angestellten Versuche, die beschriebene (*Merulius*-, Anmerk. des Verfassers) Wirkung auf verholzte Zellwände zukommt.“

³¹⁾ Vgl. R. Hartig, „Wichtige Erkrankungen der Waldbäume“, S. 7, Berlin 1874. (Anm. d. Verf.).

mentative Kraft. Da zuverlässige Auskünfte über das Vorhandensein von Enzymen in Flüssigkeiten nur durch Beobachtung ihrer physiologischen Wirkung unter entsprechenden antiseptischen Kautelen erwartet werden können, so verwendete Kohnstamm hier chloroformhaltiges Wasser, um bakterielle Nebenerscheinungen auszuschalten. Es ergab sich, daß keine Spur von diastatischer Wirkung des Preßsaftes auf Stärke eintrat, auch proteolytische Fermente konnten nicht aufgefunden werden, hingegen wurde aus Amygdalin innerhalb 21 Stunden Blausäure in genügender Menge gebildet, um bei der Berlinerblaureaktion einen Niederschlag entstehen zu lassen. Es war daher Emulsin oder ein ähnlich wirkendes Ektoenzym im Holzpreßsaft enthalten, und man durfte also das gefundene Enzym als dem *Merulius* entstammend und im Substrat zurückgeblieben betrachten. Kohnstamm hebt hervor, daß man beim Vergleich der Wirkungen des wässerigen Hausschwamm-Auszuges mit der glykosidspaltenden Wirkung des Holzextraktes fast versucht ist, eine Anreicherung von Emulsin in letzterem anzunehmen.

Das Vorhandensein eines glykosidspaltenden Fermentes sowohl im *Merulius*auszug, als auch im Holzpreßsaft, scheint mir vom biochemischen Standpunkt besonders für die Richtigkeit der oben kurz dargelegten Ansicht zu sprechen, wonach der Hauptteil der Lignine glykosidartiger Natur ist und durch Abspaltung seines Zuckeranteiles an der Ernährung des *Merulius*, unter gleichzeitiger Humifizierung („Verharzung“) des Aglykonrestes, wie sie erfahrungsgemäß bei der durch Chemikalien bedingten Spaltung ebenfalls (unter Braunfärbung des Materials) eintritt, teilnehme³²⁾.

Wie mir scheinen will, wäre andererseits die Verfolgung des unmittelbaren enzymatischen Abbaues an einem „schonend isolierten Lignin“ durch den Erreger der Weißfäule eine durchaus lohnende Aufgabe. [Wenn vereinzelt gegen die Isolierungsmethoden von „Lignin“ unter Zuhilfenahme von starken Säuren Bedenken geäußert wurden³³⁾, so läßt sich nachweisen, daß die solchermaßen durch rasche Herauslösung der Cellulose erzielten, immerhin als „primäre Ligninderivate“ zu bezeichnenden, isolierten Ligninkörper, keine tieferen Veränderungen aufweisen, wie schon ihr holzfarbenes Aussehen, ihr den ursprünglichen, in natürlicher Bindung befindlichen Ligninen analoges Verhalten bei der Sulfifikation usw. beweisen. „Die geäußerten Bedenken wurzeln in der willkürlichen Annahme, daß bei der Hydrolyse komplizierte Atomverschiebungen stattfinden könnten. Wollte man solchen Einwürfen allzu großes Gewicht beilegen, so würden alle Versuche zur Aufklärung natürlicher organischer Verbindungen durch Abbau des Moleküls zwecklos erscheinen“³⁴⁾. Es muß weiter hervorgehoben werden, daß ein so wenig umschriebenes Gebiet wie das der Ligninkörper stets nach der persönlichen Auffassung der Autoren bearbeitet werden wird und demgemäß die Zugrundelegung der eigenen Ansichten bei den hierorts vorgenommenen Untersuchungen keine Unterschätzung anderer Arbeitshypothesen verdienter Forscher (Klason und andere) ausdrücken soll.] — Der oben angedeutete, enzymatische Abbau der Lignine soll bei Gelegenheit geprüft und anschließend auch die

enzymatische Spaltung schonend dargestellter Ligninkörper unter Verwendung von Emulsin in größerem Maßstabe versucht werden.

Wir sehen nach dem oben Gesagten, daß sich im *merulius*zerstörten Holze eine komplizierte Reihe chemischer Vorgänge abspielt, bei welchen Kohlehydrate, Glykoside, Eiweißstoffe, teils gänzlich, teils in untergeordnetem Maße aufgezehrt und durch die entsprechenden, auch nach Absterben des Pilzes teilweise noch vorhandenen Fermente des Angreifers nach dem Abbau entweder resorbiert oder humifiziert werden. Schließlich muß auch an die Möglichkeit bakterieller Mitwirkung bei diesen Prozessen gedacht werden.

Uns interessieren hier hauptsächlich die mittels alkalischer „Lösungsmittel“ ausziehbaren Stoffe huminartigen Charakters, welche die gegen *Merulius* widerstandsfähigen Elemente des Holzkörpers repräsentieren, wohl der Hauptsache nach den Ligninen entstammend und sowohl für deren Bau, als auch den (mindestens eines Typs) der „Huminsubstanzen“ aufschlußreich erschienen.

Die Ligninkörper, von welchen wir nach dem oben Erwähnten annehmen müssen, daß sie den Grundstock der hier entstandenen Humifikationsprodukte bilden, stellen sozusagen das konservative Element der Pflanze dar und wenn wir auch hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung heute noch im Dunkeln tappen³⁵⁾, so können wir doch sagen, daß sie in der Pflanze auch sonst relativ bedeutend resistenter sind als die Cellulose, eine Widerstandsfähigkeit, die sich auch bei der fabrikmäßigen Aufarbeitung der Hölzer zeigt, wiewohl hier zunächst die verhältnismäßig leichte Entfernbarkeit „der Inkrusten“ anscheinend auch für deren leichte Zerstörbarkeit spricht. Die intensiven Angriffe, die hier vorgenommen werden, um die technisch so wertvolle Cellulose von den heute nur in den wenigsten Fällen technisch verwertbaren Ligninen³⁶⁾ zu trennen, Säuren, Laugen, hohe Temperaturen, nebst langen Zeitdauern der Erhitzung, wirken wohl auf die hochmolekularen Gebilde der Ligninkörper depolymerisierend, doch ihr grundlegender aromatischer Komplex bleibt erhalten und ist leicht nachzuweisen. Auch die jahrmillionenlange Einwirkung der uns unbekannten oder zumindest noch sehr umstrittenen Kräfte, welche zur Kohlenbildung und allen ihren Vorstufen Veranlassung gaben, vermochten diesen aromatischen Anteil nicht ganz abzubauen, wozu allerdings kolloidchemische Faktoren beigetragen haben mögen. Wir können diesen in Ligninsäuren, Lignosulfosäuren, Ligniten festgestellten aromatischen Komplex, welcher, wie schon erwähnt, dadurch leicht kenntlich wird, daß er bei der Sublimation Vanillinsäure liefert, als die Grundlage der Resistenz eines bestimmten Anteiles der Hölzer ansehen, welchem wohl auch eine erhebliche Bedeutung als Baustein der humifizierten Substanzen zukommt. Dieser Teil der Pflanze kann mit Berechtigung als *aere perennius* bezeichnet werden. *Indes darf hier wie*

³²⁾ Über fermentative Spaltung von Pentosanen (Xylan), vgl. Seillière, *Comptes rendus des séances de la société de biologie* 63, 515 [1907].

³³⁾ W. Schrauth, *Ztschr. angew. Chem.* 36, 150 [1923].

³⁴⁾ E. Fischer, „Organische Synthese und Biologie“, Faraday Lecture, gehalten vor der Chemical Society zu London im Hörsaal der Royal Institution am 18. Okt. 1907.

³⁵⁾ Vor kurzem äußerte Herr Hofrat H. Molisch hinsichtlich der physiologischen Wirksamkeit der Ligninkörper mir gegenüber eine Ansicht, die in ihrer genialen Einfachheit geeignet ist, mit einem Schlage dieses Dunkel zu erhellen; im übrigen stimmt die von mir auf Grund zahlreichen experimentellen Materials vertretene Anschauung vom Bau des Ligninhauptbestandteiles auf das beste mit dieser Hypothese der physiologischen Funktion desselben überein, deren Publikation ich hier naturgemäß nicht vorgreifen möchte.

³⁶⁾ Vgl. diesbezüglich die interessante Darstellung von A. Schrohe, „Die Verwertung der Zellstoffabläuge“ (Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure, Nr. 16, Berlin 1925); darin wird eine eingehende Zusammenstellung der Patentliteratur von 1912–1924 geboten.

überhaupt von einer alleinigen Beteiligung der Ligninsubstanzen an dem Aufbau von Humuskörpern meiner Ansicht nach nicht die Rede sein^{36a)}.

Ich habe seinerzeit eine Probe schonend dargestellten Fichtenlignins ein Jahr lang mit etwa dem 10fachen Gewichte rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,222) gut verschlossen stehen gelassen, eine andere Probe mit 30%iger, öfter gewechselter Natronlauge in einem zugedeckten Gefäße ebenfalls ein Jahr lang behandelt. Während im ersten Falle Tiefbraunfärbung des Rückstandes eintrat, änderte das Natronprodukt kaum seine Farbe. In beiden Fällen sublimierte beim Erhitzen — wie üblich — Vanillinsäure mit etwas Vanillin ab. Es war daher von vornherein anzunehmen, daß sich die im Laboratorium so resistent verhaltenden Ligninkörper in ihrem organisierten Zusammenhange auch den Holzpilzen gegenüber widerstandsfähig erweisen würden, eine Voraussetzung, die in der Tat bewiesen werden konnte. Wie aber der Erreger der Weißfäule zeigt, gibt es vereinzelt Enzyme, welche auch dem die Muttersubstanz des Vanillins (und der daraus durch Oxydation entstehenden Vanillinsäure) darstellenden Holzanteil beizukommen vermögen.

Eine Reihe von Versuchen, deren Ergebnis zum Teil schon in dem bisher Gesagten vorweggenommen worden ist, stellte ich mit einem von *Merulius lacrymans* befallenen Tannenholze an, das einem älteren Brünner Gebäude entstammt und mir vom Botaniker unserer Hochschule, Prof. Dr. O. Richter, mit gewohnter Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt wurde. Das Material, welches stellenweise vollkommen zersetzt und von Pilzgewebe durchwuchert war, stellte eine bräunliche, makroskopisch infolge der erhaltenen Holztextur an Lignite erinnernde Masse dar, welche zwischen den Fingern leicht zerbröckelte. Das mikroskopische Bild zeigt eine erhebliche Korrodierung des Holzes, das deutlich die Wiesnersche Verholungsreaktion, wie auch die Chlorzinkjodprobe auf Cellulose ergibt. Das feingepulverte Material, welches lichtbraune Farbe besitzt, ist in heißer Trichloressigsäure augenblicklich mit brauner Farbe löslich und kann mit Wasser als tiefbrauner Niederschlag aus der Lösung gefällt werden. Dieser Niederschlag verbreitet beim Erhitzen einen dem Trichloressigsäure-Äthylester sehr ähnlichen Geruch und wurde, da auch ohne Benutzung der (wahrscheinlich chloracetylierend wirkenden) Trichloressigsäure klar definierbare, kristallisierte Körper durch Sublimation erhalten werden konnten, nicht weiter geprüft. Es wurde nun eine Reihe von Extraktionen vorgenommen, die hier durch je einen charakteristischen Versuch gekennzeichnet werden mögen.

Das feingepulverte Meruliusholz wurde zunächst mit destilliertem Wasser (3 g in 300 ccm) 4 Stunden lang bei Kochhitze extrahiert. Dabei trat kräftiger Vanillingeruch im ganzen Laboratorium auf³⁷⁾, was an den Czapekschen Befund³⁸⁾ erinnerte, nach welchem „sich aus Holz, welches von *Merulius lacrymans* zerstört ist, große Mengen von Hadromal³⁹⁾ direkt mit Alkohol oder Benzol extrahieren lassen“. Wie Czapek weiter feststellt, „gibt das alkoholische Holzextrakt eine äußerst intensive Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure“. Mittels des destillierten Wassers gingen etwa 15% des Holzes in Lösung⁴⁰⁾.

^{36a)} Vgl. hierzu die trefflichen Ausführungen J. Marcussens, *Ztschr. angew. Chem.* 39, 898.

³⁷⁾ Sobald die Probe nicht auf dem Rückflußkühler, sondern im zugedeckten Becherglas erhitzt wurde.

³⁸⁾ *Ber. Dtsch. botan. Ges.* 17, 166 [1899].

³⁹⁾ Bekanntlich wurde Hadromal von V. Grafe (*M.* 25, 987 [1904]) als verunreinigtes Vanillin erkannt.

⁴⁰⁾ Wie schon früher hervorgehoben, wird bei längerer Er-

Sie besaß eine dunkelrotbraune Farbe, wurde zunächst ausgeäthert und nach dem Ablassen der gelben ätherischen Lösung eingedampft: (A). Der ätherische Auszug wird ebenfalls auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft⁴¹⁾, wobei er intensiven Vanillingeruch entwickelt und einen vanillinartig riechenden, lichtbraunen, schmierigen Rückstand hinterläßt: (B). Bei der Sublimation, welche in den meisten Fällen die einzige Möglichkeit der Aufarbeitung solcher Rückstände darstellt⁴²⁾, bilden sich hier, nachdem das Gut zu einer tiefbraunen Flüssigkeit geschmolzen, zunächst heftig wogende Nebel in der Sublimations-

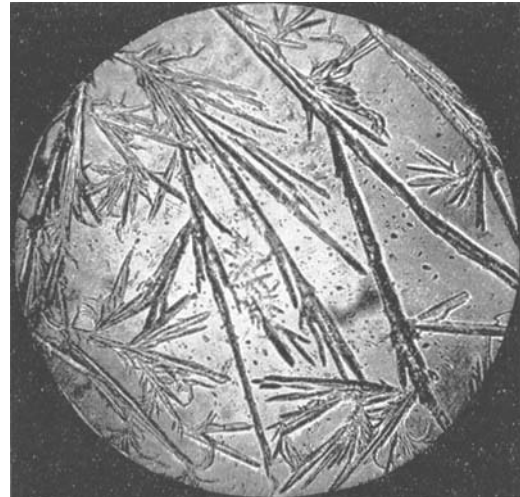


Fig. 1.

kammer, dann tritt Kondensation an der die Kammer abschließenden Petrischale zu einer farblosen Flüssigkeit ein, die nach kurzer Zeit unter Bildung prächtiger Vanillinkristalle (Fp.-Schmelzpunkt, Orcin-Schwefelsäureprobe nach H. Molisch⁴³⁾) erstarrt. Am Rande läßt sich in geringer Menge die sekundär gebildete, durch ihre entweder peitschenartig verschlungenen oder nadelförmigen Kristalle gekennzeichnete Vanillinsäure feststellen⁴⁴⁾. Ein solches Bild von Vanillin und Vanillinsäurekristallen, das nach der Sublimation des Rückstandes (B) erhalten worden ist, zeigt Fig. 1 (50fach vergrößert). Wie groß hier die ja von Fall zu Fall, je nach dem Zersetzungsgrad des von *Merulius* befallenen Holzes schwankende quantitative Ausbeute ist, habe ich nur annähernd festgestellt.

Es ist anzunehmen, daß in Anbetracht der aus 3 g des Holzes entstandenen etwa 0,08 g Extraktes, welcher wohl der Hauptmenge nach aus Verharzungsprodukten des

hitzungsdauer entsprechend mehr gelöst; so aus 3 g derselben Holzprobe bei 9stündiger Extraktion nahezu 34%.

⁴¹⁾ Einige Tropfen davon geben die oben erwähnte, sehr kräftige Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure.

⁴²⁾ Vgl. K. Kürschner, „Über Sublimation, unsublimierbarer Stoffe“, *Mikrochemie* 3, Heft 1/2 [1925].

⁴³⁾ H. Molisch, *Histochemie* 1891, S. 47.

⁴⁴⁾ Bei längerem Lagern an der Luft geht, wie ich schon anderenorts hervorgehoben habe, das Vanillin durch den Einfluß des Luftsauerstoffes allmählich in Vanillinsäure über, ein Vorgang, der durch längeres Sublimieren oder Temperaturerhöhung — auf Kosten der Ausbeute — beschleunigt werden kann. Interessant ist, daß infolge Oxydation an der Luft liegen gelassener Präparate schon nach etwa einem Monat kleine Vanillinsäurekristalle innerhalb der ursprünglichen Anordnung der primär gebildeten großen Vanillinformen festgestellt werden können. Mikrophotographien der letzteren müssen daher bald nach vorgenommener Sublimation angefertigt werden. — Nicht immer gehen die erwähnten Sublimationen glatt vor sich; oft führt nur die Anwendung kleinerer Abänderungen zum Ziele. (Es kommt hierbei sehr oft auf die Oberfläche des Petrischälchens an; Feuchtigkeit, Fettüberzug usw.) Es ergibt sich dann, daß wohl Vanillin reichlich vorhanden, aber mitunter durch die, von den Kohlehydraten stammenden, öligen Produkte ihres pyrogenen Zerfalls am Auskristallisieren gehindert worden war. So empfiehlt es sich z. B. in manchen Fällen die mit der Haupt-

Vanillins, nebst einem Anteil des unveränderten Aldehyds besteht ⁴⁵⁾ (wobei man gleichzeitig im Auge behalten muß, daß beim Eindampfen ein ganz erheblicher Teil des Vanillins in Verlust gerät), etwa 2,5% Vanillin in einer durch Wasser extrahierbaren Form vorliegt, also eine recht bedeutende Menge. In dem in die wässrige Lösung gegangenen Anteil (etwa 15%) des Holzes betrug die Vanillinmenge danach annähernd 17%. Allerdings muß gesagt werden, daß auch diese Werte sehr schwanken; so war die Ausbeute an Vanillinextrakt in

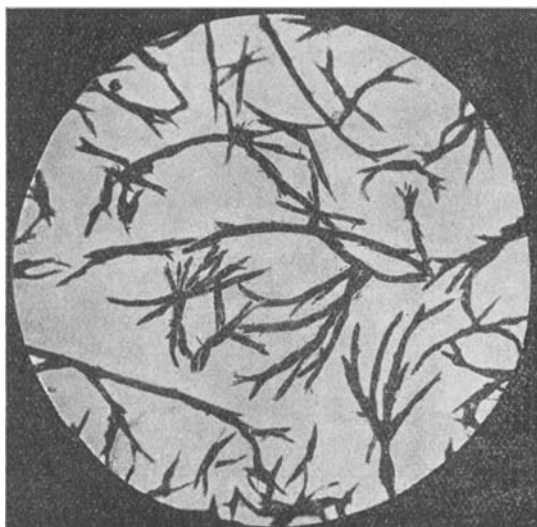


Fig. 1a.

dem obenerwähnten Falle, wo 34% des Holzes in Lösung gingen, nur 0,04 g, also bloß 4% des in Lösung gegangenen Anteiles der gleichen Probe von *Merulius lacrymans* befallenen Holzes.

Der oben unter (A) angeführte Abdampfrückstand der ausgeätherten wässrigen Lösung stellt ein lichtockerfarbenes Pulver dar, welches Fehlings-Reagens reduziert,

menge des Sublimates beladene Petrischale beiseite zu legen und den Sublimationsrückstand bei erhöhter Temperatur weiter zu sublimieren; hierbei werden kleine, fast unsichtbare Kriställchen von Vanillinsäure gebildet und wenn nun das verunreinigte Sublimat der ersten Petrischale auf diese Kriställchen resublimiert wird, so entstehen um diese winzigen Kristallisationszentren bald schön ausgebildete, makroskopisch sichtbare Formen von Vanillinsäure. — Im übrigen scheint mir hier die Sublimationsmethode in gewissem Sinne mit der Wassermannschen Reaktion vergleichbar zu sein: ein positiver Ausfall der Sublimation spricht wohl für unzweifelhaftes Vorhandensein des Koniferylalkoholkomplexes, ein negativer aber nicht unbedingt dagegen. Für quantitative Bestimmungen ist die Sublimationsmethode indessen, infolge der übergehenden öligen Verunreinigungen und der durch örtliche Überhitzung des Materiales verursachten, teilweisen Destruktion desselben, nur selten geeignet. So weist z. B. Koniferin (ich verdanke dieses Präparat dem besonderen Entgegenkommen des Herrn Hofrates H. Molisch, der es mir bereitwilligst aus seiner Sammlung überließ, wobei hervorgehoben sei, daß Koniferin im Handel nicht zu haben ist; ich habe mich seinerzeit nach Aufarbeitung meines Vorrates darum vergebens an die führenden deutschen, englischen und französischen Firmen gewandt) nach Säurebehandlung sublimiert, trotz seines durch Abspaltung des Zuckeranteiles noch gesteigerten, ohnehin hohen Gehaltes an Koniferylalkohol, nur einen geringen Bruchteil der nach dem Sublimieren zu erwartenden Vanillinsäure auf. Ich hoffe indessen in Kürze auf einem andern Wege quantitative Bestimmungen der hier abgespaltenen aromatischen Anteile vornehmen zu können.

⁴⁵⁾ Der Extrakt sublimiert bei niedriger Temperatur nahezu restlos.

sehr intensiv die Wiesnersche Verholungsreaktion liefert, blaues Lackmuspapier schwach rötet und noch ein wenig nach Vanillin riecht. Der Sublimation unterzogen, schmilzt es zunächst, dabei geht ein Gemenge öligere Anteile (die erfahrungsgemäß auf Körper kohlehydratartiger Natur hinweisen) und Vanillin über, wie der Geruch des Sublimates und die starke Orcin-Schwefelsäurereaktion beweisen. Bei längerem Andauern der Sublimation bilden sich zunächst am Rande, später durch das ganze Präparat hindurch die charakteristischen Vanillinsäurekristalle.

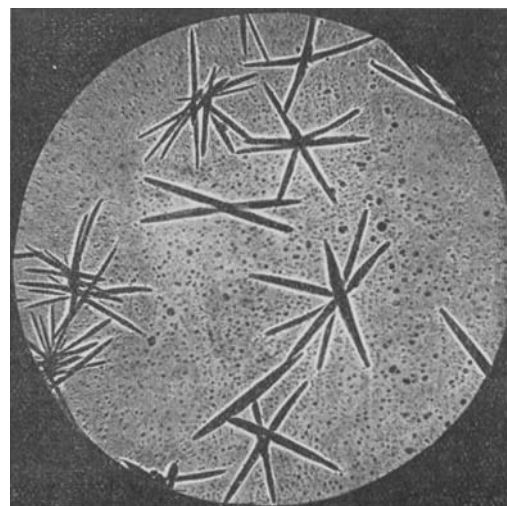


Fig. 2.

Die Sublimare verlieren dabei ihren Geruch. Solche eben auskristallisierte Vanillinsäure in einem derartigen Präparat zeigt Fig. 2 (50fach vergr.).

Der nach der Wasserextraktion verbleibende Rest (C), welcher lichtbraune Farbe besitzt, mit Fehlings-Reagens kräftige Fällung und mittels Phloroglucin-Salzsäure deutliche Rötung liefert, wurde hierauf z. B. während 6 Stunden mit n/2-Sodalösung auf dem Rückflußkühler gekocht, und die dunkelbraune Flüssigkeit vom Rückstand abfiltriert. Hierauf wurde mit Salzsäure gefällt, der äußerst voluminöse Niederschlag von dem gelbbraunen Filtrat (in welchem annähernd noch die Hälfte des Sodalöslichen zurückbleibt und sich solcher Art der weiteren Feststellung entzieht) abfiltriert, gut gewaschen und getrocknet. Beim Trocknen tritt sehr erhebliches Schwinden des gallertartigen Niederschlages ein, eine Erscheinung, die für Gele nicht nur huminartiger Natur charakteristisch ist. Ich erhielt etwa 8,6% (in einem andern Falle nur 7%) vom ursprünglichen Holzgewichte als lichtrotbraunen Rückstand (D). Auch dieser Rückstand wurde der Sublimation unterzogen und lieferte reichlich Vanillin + Vanillinsäure. Fehlings-Reagens reduzierte er nicht, die Wiesnersche Verholungsreaktion fiel negativ aus. Lackmuspapier wurde kräftig gerötet. — Als weder wasser- noch sodalöslich hinterbleibt meist etwa die Hälfte des anfänglich vorhandenen Meruliusholzes in Form eines lichtbraunen Pulvers (E), welches mit Fehlingscher und Wiesnerscher Lösung schwach reagiert, Lackmuspapier nicht rötet und bei der Sublimation ebenfalls, wie die vorhergehenden Extrakte, Kristalle von Vanillin + Vanillinsäure, jedoch nicht in so reichlichem Maße ergibt. Es scheint sich hier um Anreicherung eines Polysaccharidanteiles zu handeln, welcher sich durch verminderte Sublimationsfähigkeit und die Entstehung moiréartiger Zeichnungen in den Sublimaten (wie sie analog z. B. bei der Sublimation von Cellulose entstehen) geltend macht.

3 g stark zersetzten Meruliusholzes ⁴⁶⁾, wurden weiter mit 300 ccm Wasser und 6 g Kaliumhydroxyd mehrere Stunden gekocht, wobei fast das gesamte Holz, bis auf einen geringfügigen Rückstand in Lösung ging. Auch hier wurde das Auftreten eines intensiven Vanillingeruches festgestellt. Die tief-

⁴⁶⁾ Es liefert, für sich sublimiert, die charakteristischen, verschlungenen Vanillinsäurekristalle. (Vgl. Fig. 1a, 50fach vergrößert.)

dunkelbraune Lösung, welche schon durch ihre starke Schaumbildung die Anwesenheit kolloider Substanzen anzeigt, wurde hierauf mit Salzsäure gefällt. Es entstand ein sehr starker gallertartiger lichtgraubrauner Niederschlag (F) (etwa 1,4 g); das saure Filtrat, welches rotbraune Farbe aufwies, wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Er hinterläßt einen rotbraunen schmierigen Rückstand (G), welcher intensiv nach Vanillin riecht und bei der Sublimation sehr schöne Kristalle von Vanillin, neben etwas Vanillinsäure liefert (s. Fig. 3, 50fache Vergr.). — Auch bei der Sublimation des Niederschlages (F) ging eine bedeutende Menge

schreibt: „Es scheint sehr fraglich, ob wir es bei den sogenannten Huminsäuren, auch bei denen des Hochmoors, überhaupt mit Säuren zu tun haben. Alle Erscheinungen, aus denen man die Anwesenheit freier Säuren geschlossen hat, können als Kolloidreaktionen oder auch als Capillarscheinungen aufgefaßt werden, die möglicherweise von neutralen Körpern herrühren.“ A. Wieler⁴⁹⁾ hält auf Grund seiner Versuche die Ansicht für begründet, daß die Säurereaktion eine Eigentümlichkeit der Pflanzensubstanz überhaupt sei. In analoger Weise zeigte

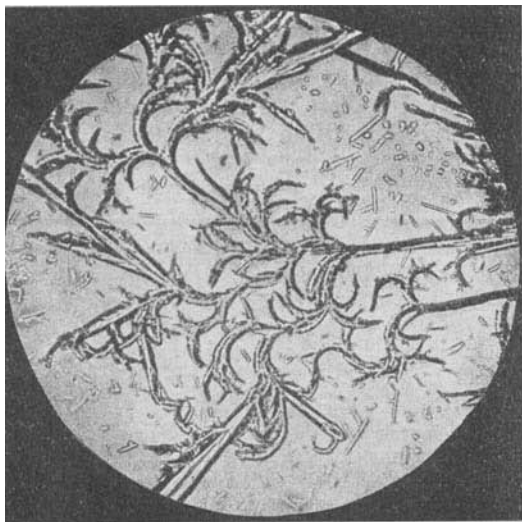


Fig. 3.

von Vanillin + Vanillinsäure über. Die hier entstandenen Kristalle sind, vgl. Fig. 4 (50fache Vergr.), wie übrigens auch die meisten der andern Sublimate, makroskopisch sichtbar.

Des weiteren wurde stark zersetztes *Merulius*holz mit rauchender Salzsäure behandelt. Dabei konnte man ebenso wie bei manchen, infolge heftiger, langanhaltender Eingriffe von Chemikalien bereits vorgebildete Huminsäuren enthaltenden Ligninen beobachten, daß ein erheblicher Teil in Lösung gegangen war. Darin unterscheiden sich die im *merulius*zerstörten Holze vorkommenden Humifikationsprodukte von den landläufigen wohl vorwiegend kohlehydratartige Abkömmlinge enthaltenden „Huminsäuren“⁴⁷⁾, welche in hochkonzentrierter Salzsäure nur geringfügige Löslichkeit aufweisen. Die Lösung in rauchender Salzsäure kann mittels Wassers als brauner Niederschlag gefällt werden, welcher beim Trocknen stark schwindet und — feingepulvert — als lichtgelbbrauner Rückstand zurückbleibt. Dieser Rückstand liefert bei der Sublimation ebenfalls Vanillin + Vanillinsäure.

Wir sehen also, daß nicht nur wässrige und alkalische, sondern auch saure Extrakte stets auf dieselben aromatischen Körper hinweisen, die, durch die Tätigkeit des Pilzes ihrer organischen Bindung entzogen, zunächst depolymerisiert worden sein mußten und somit ganz allgemein aus ihrem hochpolymeren, kolloiden Zustand in löslichere Körper übergingen. Daß es sich hier vorwiegend um kolloidchemische Vorgänge handelt und die so allgemein angenommene Säurenatur der humifizierten Körper vielleicht inniger mit Adsorptionen selektiver Art zusammenhängt, als dies auf den ersten Blick erscheinen mag, ja wahrscheinlich überhaupt einer Revision bedarf, geht aus den Arbeiten verschiedener Autoren hervor, die ich kurz zitieren möchte, ohne hier zu dieser Frage Stellung zu nehmen. A. Baumann⁴⁸⁾

⁴⁷⁾ Z. B. den aus Casselerbraun hergestellten oder den Merck'schen Präparaten.

⁴⁸⁾ „Untersuchungen über die Humussäuren“, 1. Mittlg. d. k. bayr. Moorkulturanstalt, Heft 3, 106 [1909].

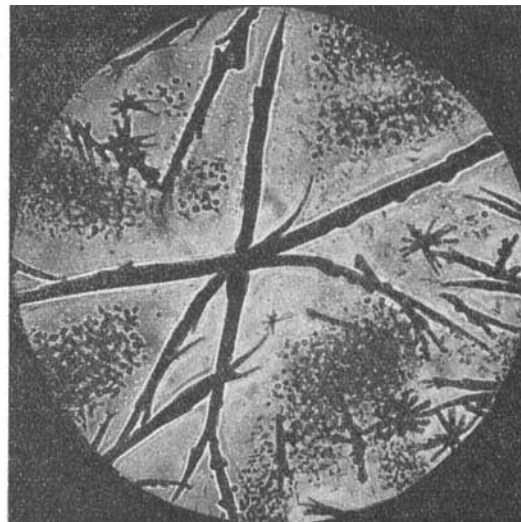


Fig. 4.

C. Wehmer⁵⁰⁾, daß gesundes Holz Rötung von Lackmus aufweist, die nach der Neutralisation durch einfaches Aufkochen mit Wasser wieder hergestellt werden kann. Ähnlich verhalten sich die pilzzerstörten Hölzer. Wehmer schreibt: „Versucht man in heißem Wasser feinteiltes Holzpulver mit Phenolphthalein als Indicator zu titrieren, so stellt sich heraus, daß die Rosafärbung alsbald immer wieder verschwindet, das neu zugesetzte Alkali wird fortdauernd von der Substanz absorbiert, nach einer Woche kommt man so zu ganz unwahrscheinlichen und mit anderen Bestimmungen gar nicht harmonisierenden Werten für dessen tatsächlich nur minimale Acidität.“ (Beispielsweise verbrauchte 1 g *Merulius*holz mit Phenolphthalein als Indicator heiß titriert an den aufeinanderfolgenden Tagen 9,6 ccm; 14,5 ccm; 19,7 ccm; 20,7 ccm; 22,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH.) —

Bei der Wassere extraktion scheinen neben aromatischen Körpern, die bei hydrolytischer Spaltung Vanillin und Verharzungsprodukte desselben, bei Sublimation Vanillin + Vanillinsäure erzeugen, weiter, wie aus den öligen Produkten der Sublimation des Eindampfrückstandes und der Reduktion von Fehling'schem Reagens hervorgeht, auch Körper kohlehydratartigen Baues (wohl der Cellulose, bzw. ihren Abbauprodukten entstammend) in Lösung zu gehen. Beim Versuche, aus dem wasserlöslichen Anteil mittels Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium ein Osazon zu erhalten, entstand ein lichtbrauner Niederschlag amorpher Art, der noch nicht weiter untersucht wurde.

Die bei der Alkali- und Säureextraktion ausgezogenen Körper führen, soweit derzeit genauere Kennzeichnung der erhaltenen Produkte möglich ist, durch Sublimation schließlich zu den gleichen aromatischen Stoffen, wie sie bei der Verarbeitung der wässerigen Extrakte gefunden wurden. Über die Pro-

⁴⁹⁾ „Die Acidität der Zellmembranen“, Ber. Dtsch. botan. Ges. 30, 394 [1912].

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. botan. Ges. 32, 601 [1914].

zentsätze der durch das Sublimationsverfahren erhaltenen Stoffe kann — wie erwähnt — vorläufig noch nichts Sicheres ausgesagt werden, doch ergibt die Beobachtung, daß diese Anteile keineswegs geringfügig sind. Ich hoffe, daß es in Bälde möglich sein wird, auf einem in quantitativer Richtung gangbaren Wege diese Prozentgehalte — innerhalb eines, den jeweils wechselnden Bedingungen angepaßten Spielraumes — angeben zu können. — Interessant wäre es, vom Standpunkte der Vanillinausbeute festzustellen, welches die optimale Dauer der Extraktion mit Natronlauge ist und in welcher Konzentration die verwendete Lauge am besten abspaltend einwirkt.

Aus dem Vorliegenden geht hervor, daß wir den früher in den Moderhuminen festgestellten aromatischen Anteil auch in den verschiedenen Fraktionen und Rückständen einer durch Pilzwirkung zerstörten Tanne wiederfinden, so daß die oben kurz dargelegte Hypothese des chemischen Baues der Lignine durch die hier besprochenen Untersuchungsbefunde auch von biochemischer Seite her bestätigt zu werden scheint.

Ich fasse kurz zusammen: Durch die Tätigkeit verschiedener Holzpilze, insbesondere des echten Hausschwammes, *Merulius lacrymans*, wird die Cellulose der Hölzer zum größeren Teile verzehrt; die Ligninsubstanzen werden nach mehr oder minder weitgehender Abspaltung und Aufzehrung ihres Kohlehydratanteiles, unter Hinterlassung sehr widerstandsfähiger, polymerer aromatischer Komplexe in alkalilösliche (zum Teil auch wasser- und säurelösliche) Körper von brauner Farbe überführt, die man mit manchen — ob mit Berechtigung sei dahingestellt — als „Humussäuren“ bezeichneten Destruktionsprodukten der pflanzlichen Substanz identifizieren kann. Hier spielen aller Wahrscheinlichkeit nach auch die in mehr oder minder veränderter Form verbliebenen Rückstände der polymeren Kohlehydrate (Cellulose, Pentosane usw.) eine nicht unbedeutende Rolle. Sämtliche, durch die verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Fraktionen zeigen die gleiche Eigenschaft: beim Erhitzen in reichlichen Mengen Vanillin + Vanillinsäure abzuspalten und fast ausnahmslos Fehlings Reagens zu reduzieren. Wir können uns den fermentativen Abbau der Hölzer schematisch offenbar folgendermaßen vorstellen (s. u.).

Die Endprodukte eines längeren Zeit der Pilzeinwirkung unterlegenen, weitgehend zersetzten Holzes wären also der Hauptsache nach: polymerer Koniferylalkohol, höhermolekulare Celluloseabbauprodukte; in untergeordnetem Maße: unveränderte Cellulose nebst unver-

änderten Ligninkörpern, Pentosane und etwas Pilzsubstanz.

Nach dem oben Gesagten ist anzunehmen, daß wir auch — und vielleicht besonders — durch das Studium der Einwirkung von Xylophagen auf Hölzer Einblick in die primäre Ursache und den Verlauf der Humifizierungsvorgänge pflanzlicher Substanzen gewinnen werden. Da die hier besprochenen Erscheinungen sehr allgemeiner Natur sind, so wird künftighin auch jede Hypothese der Kohlenbildung, die Tätigkeit der Holzpilze ins Auge fassen müssen, deren umfassende Bedeutung neuerdings erst wieder von C. Wehmer⁵¹⁾ ins rechte Licht gerückt wurde. Wenn Wehmer die holzerstörenden Pilze als die „Pioniere“ bezeichnet, welche den riesigen Abfall verholzter pflanzlicher Membranen in den Kreislauf zurückbringen, so kann man ihm nur beipflichten. [A. 223.]

Neue Apparate.

Rückflußkühler.

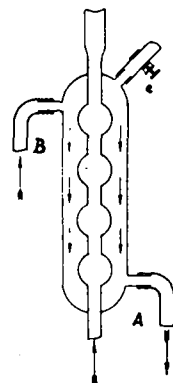
D. R. G. M., der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet.

Von Dr. A. Weißberger, Leipzig.

Liebigkühler, oder andere Kühler, bei denen ein Kondensationsrohr von einem Wassermantel umgeben ist, lassen sich durch eine kleine Veränderung dazu einrichten, daß sie auch als Rückflußkühler nach dem Gegenstromprinzip arbeiten.

Man setzt dazu am oberen Ende des Kühlers ein kleines Glasrohr *e* an, das sich durch Gummi und Quetschhahn oder einen Glashahn verschließen läßt. Läßt man nun durch *B* Wasser zufließen, während der Wasserableitungsschlauch *A* zugehalten wird und *e* geöffnet ist, so füllt sich der Kühlmantel mit Wasser, worauf man die Wasserzufuhr absperrt, *e* schließt und *A* öffnet. Wird jetzt die Wasserzufuhr geöffnet, so nimmt das Wasser in dem Kühlmantel den entgegengesetzten Weg, wie die Dämpfe im Kondensationsrohr, und der Kühler wirkt bei sparsamem Wasserverbrauch intensiver als in der üblichen entgegengesetzten Schaltung, weil das bereits angewärmte Wasser jetzt mit den heißesten Dämpfen, das frische aber mit den bereits abgekühlten Dämpfen im Wärmeaustausch steht.

Der Kühler wird von der Firma F. Hugershoff, G. m. b. H., hergestellt.



⁵¹⁾ Vgl. besonders Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6, Heft 7 [1925]; schon R. Hartig erkannte, daß die Humifikationsvorgänge „durch den Lebensprozeß der Pilze oder gewisser niedriger Tiere vermittelt oder wenigstens eingeleitet werden“.

