

gesetzt. Der mit Steigrohr versehene Kolben wird im Ölbad durch 4 h auf etwa 200° erhitzt. Die zuerst hellgelbe Lösung wird nach und nach braunrot. Nach dem Erkalten gießt man in 480 cm<sup>3</sup> Wasser und salzt mit Kochsalz aus. Nach längerem Stehen wird abgesaugt und

der Rückstand, der noch Borsäure enthält, wiederholt aus Wasser, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist, umkristallisiert. Ausbeute etwa 45%.

Das erhaltene Produkt ist mit dem oben beschriebenen identisch.  
[A. 152.]

## Zur Frage der Entstehung der Kohlen.

Von Prof. Dr. P. KRASSA,

Institut für industrielle Chemie der Universität Santiago de Chile.

(Eingeg. 18. August 1931.)

Die in letzter Zeit erschienenen Mitteilungen über die Frage der Entstehung der Kohlen zeigen das lebhafteste Interesse, welches dieses Problem erweckt. Ich möchte deshalb auf eine Erscheinung hinweisen, die vielleicht geeignet ist, zur Lösung der Frage beizutragen.

In den Urwäldern Südkiles findet man den sogenannten „Palo podrido“, deutsch: verfaultes Holz, eine weiße bis gelbliche Masse, in die das Holz gefallener Bäume ganz oder teilweise verwandelt ist. Als erster hat Friedrich Philippi die Erscheinung in einer Veröffentlichung über „Die Pilze Chiles, soweit dieselben als Nahrungsmittel gebraucht werden“ beschrieben<sup>1)</sup>. Er schildert den Palo podrido oder „Huempe“, wie er von den Indianern genannt wird, als eigenartig verwandeltes Holz, besonders von Coigue (*Fagus Dombeyi*), von rein weißem Aussehen mit vollkommen sichtbarer Holzstruktur, sehr wasserhaltig und so weich, daß man mit der Hand Stücke losreißen kann. Das Produkt ist geschmacklos und riecht nur schwach nach Pilzen. Trotzdem wird es nicht nur von Tieren gerne gefressen, sondern soll auch als menschliches Nahrungsmittel dienen. Schon Philippi vermutete, daß es sich um eine Umwandlung des Holzes infolge der Tätigkeit von Kleinlebewesen handelte und nahm als wahrscheinliche Ursache die Wirkung eines Pilzes an. Diese Vermutung wurde durch eine Untersuchung von Knoche, Cruz-Coke und Pacotet<sup>2)</sup> bestätigt, welchen die Reinzucht des Pilzes gelang. Sie klassifizierten ihn als zur Gruppe des *Mucor chlamydosporus racemosus* gehörig und fanden, daß er in der Lage ist, in Zuckerlösung eine alkoholische Gärung hervorzubringen, die selbst stärker ist als die, welche Hefe hervorzurufen vermag. Sie haben weiter festgestellt, daß der Pilz von einer Reihe von Bakterien begleitet ist und nehmen an, daß diese Bakterien die Tätigkeit des Pilzes erleichtern, indem sie den Weg für seine Hyphen öffnen, welche dann die Cellulose in ein einfaches Kohlehydrat umwandeln.

Zum Verständnis dieses Versuches einer Erklärung muß in Betracht gezogen werden, daß Knoche und seine Mitarbeiter das von ihnen untersuchte Produkt etwas anders beschreiben als es Philippi tut. Sie sprechen von einer weißlichen oder weißgelblichen pasteusen Masse, die beim Zerbröckeln kaum noch eine Struktur erkennen ließ, und deren mikroskopische Untersuchung einzelne Fasern oder Schlingen ohne Verbindung ergab, zwischen denen man ein granuliertes, durchsichtiges Mycel bemerkte.

Anlässlich der Prüfung der chilenischen Hölzer auf ihre Eignung zur Celluloseherstellung habe ich auch den Palo Podrido einer Untersuchung unterzogen. Das mir zur Verfügung stehende Material stimmte völlig mit dem von Philippi beschriebenen überein. Es war zwar

äußerst wasserhaltig und fast rein weiß, zeigte aber deutliche Faserstruktur. Die Bestimmung der Trockensubstanz ergab 20,8%, die der Cellulose (ausgeführt nach der Methode von Kürschner und Hoffer<sup>3)</sup>) ergab einen Gehalt von 84%, auf diese Trockensubstanz berechnet. Das Material ist fast aschefrei — 0,26% —, der Gehalt an Pentosanen beträgt 3,3% (alles auf Trockensubstanz bezogen). Mit Rücksicht auf die Angabe, daß der Palo podrido als brauchbares Nahrungsmittel dient, wurde versucht, den Gehalt an reduzierenden Stoffen fest-

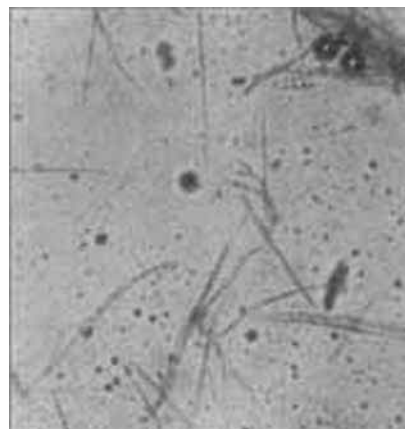


Abb. 1. Vergrößerung 1 : 50.

zustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Extraktion mit Wasser vorgenommen und die erhaltene Lösung mit Fehlingscher Lösung versetzt. Es wurden 2% redu-



Abb. 2. Vergrößerung 1 : 50.

zierende Stoffe festgestellt, und dieser Gehalt stieg auch nicht, als die extrahierte Lösung vorher mit Salzsäure zur Inversion eventuell vorhandener Biosen gekocht wurde.

<sup>1)</sup> Hedwigia, Heft 3, Seite 115—118 [1893].

<sup>2)</sup> Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 79, 428 [1929].

<sup>3)</sup> Wehbl. Papierfabr. 60, 28. 9. 1929.

Es handelt sich demnach um ein Material, das in der Hauptsache aus Cellulose besteht. Daß diese selbst kaum verändert wurde, geht auch aus den abgebildeten Mikrophotographien hervor. Abb. 1 gibt die Fasern des Palo podrido wieder, Abb. 2 die der Cellulose des Coihue, und man erkennt ohne weiteres die völlige Gleichartigkeit beider. Wir haben es also mit einer Umwandlung zu tun, bei der das Lignin fast restlos zerstört wird und so gut wie reine Cellulose übrigbleibt.

Die Erscheinung des Palo podrido wird in Chile südwärts von Concepcion, besonders häufig aber auf Chiloe, einer Insel, welche unter dem 42. bis 44. Breitengrade liegt beobachtet. Er soll aber auch in ausgedehntem Maße im chilenischen Ostpatagonien vorkommen<sup>4)</sup>. Diese ganze Gegend ist durch ihren außerordentlichen Niederschlagsreichtum ausgezeichnet sowie durch die große Gleichmäßigkeit der klimatischen Verhältnisse. Die große Feuchtigkeit fördert die Vegetation, die Wälder sind dicht, Farne und Schlingpflanzen gedeihen in üppigster Weise trotz einer relativ niedrigen Temperatur, die im Jahresdurchschnitt 10 bis 12° beträgt<sup>5)</sup>. Es herrschen also in bezug auf Feuchtigkeit und Gleichmäßigkeit der Temperatur klimatische Verhältnisse vor, wie wir sie auch für die Perioden annehmen, denen die Kohlenlagerstätten ihren Ursprung verdanken. Es müßten daher auch in jenen Zeiten die Bedingungen für die Erhaltung der Cellulose und für eine Zerstörung des Lignins günstig gewesen sein, so daß dieser Prozeß sich abspielen konnte, bevor durch eine Bedeckung der

Pflanzenreste durch Erd- und Gesteinsschichten ein Luftabschluß erfolgte<sup>6)</sup>.

Es ist nun sehr interessant, daß dieselben Gegenden, in denen der Palo podrido vorkommt, außerordentlich reich an Kohle sind, die aus der Tertiärzeit stammt, die sich aber in ihren Eigenschaften der Steinkohle außerordentlich nähert, trotzdem sie teilweise noch deutlich die Holzstruktur erkennen läßt.

Franz Fischer stützt seine Ansicht, nach der die Kohle sich aus Lignin gebildet hat, unter anderem auch darauf, daß die Cellulose durch Bakterienwirkung außerordentlich schnell zerstört wird. Darum erscheint es mir besonders interessant, auf einen Fall hinzuweisen, wo, im Gegensatz zum allgemeinen Verhalten, die Cellulose völlig unversehrt bleibt, während das Lignin der raschen Zerstörung anheimfällt. Trotzdem wäre es wohl verfehlt, die Erscheinung des Palo podrido zu verallgemeinern und diesen nun als obligates Zwischenprodukt bei der Kohlenbildung aufzufassen. Schon die erheblichen Verschiedenheiten, die die Kohlen in ihren Eigenschaften aufweisen, deuten darauf hin, daß bei ihrer Bildung die mannigfaltigsten Umstände eine Rolle gespielt haben. [A. 141.]

<sup>6)</sup> Die Bildung des Palo podrido in der beschriebenen Form scheint an ganz bestimmte Bedingungen der Temperatur, Feuchtigkeit usw. geknüpft zu sein. Ich erhielt aus einer Kohlenmine aus der Gegend von Concepcion ein Stück Grubenholz, das im Laufe von 6 Jahren teilweise in eine höchst wasserhaltige gallertartige Masse verwandelt war. Dieser fehlte aber jede Struktur. Die nähere Untersuchung steht noch aus, doch scheint es, als ob es sich um eine — vielleicht infolge der höheren Temperatur in der Mine — andersartige Zersetzung handelte. Solche wechselnde Erscheinungen würden auch die teilweise sich widersprechenden Befunde von Philippi, Knoche und mir erklären.

<sup>4)</sup> Vgl. Knoche, Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 81 [1929].

<sup>5)</sup> Die klimatischen Daten sind der Arbeit von Knoche entnommen.

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs nitrathaltiger Düngemittel.

Von Dr. TH. ARND,

Laboratorium II der Preußischen Moor-Versuchs-Station in Bremen.

(Eingeg. 12. November 1931.)

Im Jahre 1917 veröffentlichte ich in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“<sup>1)</sup> ein sehr einfaches Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrig-saurer Salze, das auf der Reduktionskraft einer Legierung von Kupfer und Magnesium in Magnesiumchloridlösung beruhte. Diese Methode hat im Laufe der Jahre weite Verbreitung gefunden und ist z. B. auch vom Verbands Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen als maßgebliches Verfahren anerkannt worden. Eine in der Ausführung noch bequemere Methode dürfte kaum gefunden werden können. Der einzige Einwand, den man gegen das erwähnte Verfahren erheben könnte, ist der, daß es mit komplizierten Hilfsmitteln ein Ziel erstrebt, das auch mit einfacheren Mitteln bei gleicher Bequemlichkeit erreicht werden kann: die Kupfer-Magnesium-Legierung wird nämlich nur für diesen Zweck hergestellt.

Ich habe nun ein Verfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht, Salpeterstickstoff in bequemster Weise mit verkupferten Zinkstaub bei Gegenwart genügender Mengen von Magnesiumchlorid zu reduzieren.

Das neue Verfahren kann in zweierlei Form ausgeführt werden. Entweder erfolgt die Verkupferung des

Zinkstaubes in der zu untersuchenden Lösung selbst; in diesem Falle wird der Lösung vor dem Zusatz des Zinkstaubes Kupferchlorid zugegeben. Oder es wird durch Zugabe von Zinkstaub in Kupferchloridlösung verkupfelter Zinkstaub hergestellt, der, durch Abfiltrieren und Trocknen gebrauchsfertig gemacht, der zu untersuchenden Salpeterlösung zugefügt wird. Welche Form des Verfahrens im einzelnen Falle die empfehlenswertere ist, ergibt sich aus der Art des Untersuchungsmaterials und dem Zweck der Analyse.

Die einfachste Arbeitsweise dürfte die folgende sein:

#### I. Analyse der ungemischten Niträtdüngemittel (Chilesalpeter, Natronsalpeter, Kalisalpeter, Kalksalpeter).

Zur Ausführung der Bestimmung sind nötig:

##### 1. Kupferchlorid-Magnesiumchlorid-Lösung.

200 g  $MgCl_2 + 6H_2O$  werden in ungefähr 750 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  gelöst; nach Zusatz von 2 g  $MgO$  wird die Lösung auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wird filtriert und auf 400 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Zu dieser ammoniakfreien Lösung wird eine Auflösung von 5 g  $CuCl_2 + 2H_2O$  in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird durch tropfenweisen Zusatz von zunächst konzentrierter, dann 10%iger Salzsäure aufgelöst.

<sup>1)</sup> 30, 169 [1917].