

Bemerkungen zu dem Aufsatz von P. Krassa: „Zur Frage der Entstehung der Kohlen.“

Von Prof. Dr. R. Lieske, Mülheim-Ruhr.

In Nr. 1 (1932) dieser Zeitschrift findet sich ein Aufsatz von P. Krassa¹⁾ über in Chile häufig vorkommendes biologisch abgebautes Holz, das unter dem Namen „Palo podrido“ bekannt ist und das als Futter für Weidetiere, zuweilen auch als Nahrungsmittel für die Eingeborenen eine gewisse Rolle spielt. Im Jahre 1929 veröffentlichten Knoche, Cruz-Coke und Pascoet²⁾ eine Mitteilung über den gleichen Gegenstand, in dem sie nähere biologische Einzelheiten über die Mikroflora des betreffenden Naturproduktes mitteilen. Da den chilenischen Verfassern die einschlägige europäische Literatur offensichtlich nicht zugänglich war, seien hierüber einige Bemerkungen gemacht.

Es besteht kein Zweifel darüber, daß es sich bei dem „Palo podrido“ um Holz handelt, das durch Pilze zersetzt wurde. Das Produkt kommt in dem kalten und feuchten Klima Chiles verhältnismäßig häufig vor, wir finden aber ähnliches Material auch in unseren Wäldern. Genaue Untersuchungen des hier in Frage kommenden Holzabbaues wurden in erster Linie von Falck und seinen Mitarbeitern^{3), 4)} veröffentlicht. Er konnte zeigen, daß unter natürlichen Bedingungen verschiedene Pilzarten im Holz vorwiegend Cellulose abbauen (z. B. Coniophora, Merulius), andere dagegen vorwiegend Lignin (z. B. Polyporus). Er bezeichnet den Vorgang des vorwiegenden Celluloseabbaues als Destruktion, den des Ligninabbaues als Korrosion.

Das als „Palo podrido“ bezeichnete Material stellt zweifellos ein typisch korrodiertes Holz dar. Als Erreger der Korrosion sehen die chilenischen Untersucher einen als *Mucor chlamydosporus racemosus* bezeichneten Pilz an, den sie aus dem Material isolieren konnten. Daß dieser Pilz aber tatsächlich die Ursache des Holzabbaues ist, geht aus ihren Beschreibungen nicht hervor; der allein beweiskräftige Versuch, mit Reinkulturen des Pilzes und sterilen Holz die Korrosion zu erhalten, ist in keiner ihrer Arbeiten beschrieben. Nach den vorliegenden Angaben und allen bisher auf diesem Gebiete vorhandenen Erfahrungen ist es durchaus möglich, daß auch in diesem Falle die Korrosion durch einen typischen Holzpilz (Polyporus) verursacht wurde und daß der isolierte *Mucor* erst sekundär in das Material gelangte.

Zu der von Krassa angeschnittenen Frage der Beziehung des „Palo podrido“ zur Entstehung der Kohlen ist folgendes zu bemerken. Das korrodierte Holz findet sich in dem chilenischen Klima zweifellos häufiger als in unseren Wäldern, aber wie aus allen Berichten hierüber hervorgeht, doch auch immer nur in einzelnen, verstreuten, verhältnismäßig kleinen Mengen. Zusammenhängende größere Massen, wie die Ansammlungen von Waldtorf, aus denen die Kohlenlager doch nur entstanden sein können, finden sich davon nicht. Es kann also auf diesem Wege kaum ein Kohlenflöz entstanden sein, sehr wohl möglich ist aber, daß einzelne Vorkommen geringer Mengen von Celluloseresten in jüngeren Kohlenlagern auf diese Weise zu erklären sind⁵⁾.

Über Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen.

Von E. G. Abel,

Brander Farbwerke, Brand-Erbisdorf (Sa.).

Unter dieser Überschrift erschien in dieser Ztschr. 44, 696, Heft 34 [1931], ein Aufsatz von Dr.-Ing. e. h. Wölfmann, Grubenholzprägnierungs-G. m. b. H., Berlin, und Dr. Pfug, Laboratorium für Holzkonservierung der Rütgerswerke A.-G., Berlin, dessen Ausführungen in manchen Teilen nicht unwiderprochen bleiben können.

Die Verfasser kritisieren neben anderen Holzprägnierverfahren und -mitteln auch das von den Brander Farb-

¹⁾ Krassa, Angew. Chem. 45, 21 [1932].

²⁾ Knoche, Cruz-Coke u. Pascoet, Ztbl. Bakter., Parasitenk., II. Abt., 79, 428 [1929].

³⁾ Falck u. Haag, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 225 [1927].

⁴⁾ Falck u. Coordt, ebenda 61, 2101 [1928].

⁵⁾ W. Fuchs, Die Chemie der Kohle, Berlin 1931, enthält eine gute Zusammenstellung aller in Frage kommenden Arbeiten.

werken, Chemische Fabrik G. m. b. H., Brand-Erbisdorf (Sa.), in den Handel gebrachte Holzprägniermittel „Fluralsil“ in einer Weise, die keinesfalls den Tatsachen entspricht. Unter anderem wird behauptet, das Fluralsil-Verfahren stelle ein Volltränkverfahren mit einer wäßrigen Lösung von Zinksilicofluorid dar.

Die Verfasser scheinen doch noch nicht recht über die Imprägnierung mit Fluralsil informiert zu sein. Denn in erster Linie enthält Fluralsil neben Zinksilicofluorid als wesentlichen Bestandteil auch noch andere fungizid wirkende Zusätze für besondere Aufgaben. Man darf, wenn man noch die völlige Säurefreiheit des für Holzprägnierzwecke dienenden Fluralsils berücksichtigt, letzteres nicht mit den im Handel erscheinenden technisch reinen und stark sauren Zinksilicofluoriden verwechseln, wie es bereits von anderer Seite teils unabsichtlich, teils absichtlich geschah.

Es wird nicht bestritten, daß auch Fluralsil im Volltränkverfahren sich bis heute außerordentlich bewährt hat; aber das von den Verfassern kritisierte sogen. Fluralsil-Verfahren, das sich besonders in jüngster Zeit nachweislich steigender Beliebtheit erfreut, ist vielmehr ein Sparverfahren, das es ermöglicht, dem Holz ebenfalls die für einen Dauerschutz notwendige Imprägnierstoffmenge zuzuführen, und zwar mit derselben hervorragenden Tiefenwirkung wie beim Volltränkverfahren, nur aber mit dem Unterschied, daß man dem Holz unter Anwendung einer zu diesem Zwecke geeigneten Fluralsil-Konzentration nur soviel Imprägnierflüssigkeit einverleibt läßt, als dies zur Erzielung der höchstmöglichen Eindringungstiefe notwendig ist. Jede für die Fäulnisbekämpfung nutzlose Menge an Imprägniersalz wird daher grundsätzlich ausgeschaltet, wodurch das Fluralsil-Verfahren bis zum höchsten Grade wirtschaftlich gestaltet wird. Gerade in dieser Hinsicht unterscheidet sich das Fluralsil-Sparverfahren vorteilhaft von den bisher üblichen Volltränkverfahren, die außerdem noch eine längere Trocknung des imprägnierten Holzes bedingen, um es von dem hohen überflüssigen Wassergehalt zu befreien.

Die Verfasser des erwähnten Artikels glauben auf Grund von Versuchen mit Fluralsil eine Fixierung desselben an die Holzfaser bezweifeln zu müssen und behaupten, daß Auslaugerversuche an mit Fluralsil getränkten Hölzern eine Auslaugbarkeit desselben von rund 90% ergeben hätten. Wie und wie lange sie das Holz den Auslaugever suchen unterwarfen und nach welcher analytischen Bestimmungsmethode sie die angeblich 90% ausgelaugten Fluralsils ermittelten, wird nicht gesagt.

Meine zahlreichen Versuche über die Fixierung von Fluralsil an die Holzfaser ergaben schon früher, daß bei Auslaugever suchen nicht 70% ausgelaugt, sondern umgekehrt von der Holzfaser festgehalten werden. Bei diesen Serienversuchen benutzte ich außer den Methoden von Schucht und Möller¹⁾ und von Nr. Sahlbom und F. W. Hinrichsen zur Bestimmung des ausgelaugten Fluralsils auch die von Dr. Rabanus von der I. G. Farbenindustrie zu Hilfe genommene quantitative Bestimmungsmethode (Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat nach Treadwell), wobei ich bei Anwendung sämtlicher Methoden die bereits früher von mir ermittelten und miteinander übereinstimmenden Auslaugergebnisse bestätigt fand. Die Versuchsanordnung und Ergebnisse sind in Heft 17 (1931) der Chemisch-Technischen Rundschau ausführlich beschrieben, so daß jedem Fachmann die Nachprüfung ohne weiteres möglich ist.

In dem bereits eingangs erwähnten Heft 34 dieser Zeitschrift berichten die Verfasser noch des weiteren, daß es ihnen gelungen ist, unter Verwendung von Chromsalzen ein neues Imprägniermittel herzustellen, das künftig als „Thanalith U“ in den Handel kommen soll. Die Verfasser nehmen dabei für sich das Verdienst in Anspruch, die Aufgabe, das Holz in technisch einwandfreier und einfacher Weise mit schwer auslaugbaren Salzen von hoher konservierender Kraft zu imprägnieren, gelöst zu haben. Nach ihrer Angabe enthält das neue Imprägniersalz „Thanalith U“ neben Dinitrophenol noch Fluor- und Arsensalze. Das Neue und den Effekt Verbürgende soll bei diesem Salzgemisch darin bestehen, daß im Verlaufe der Trocknung des Holzes eine Umwandlung der löslichen Salze in unlösliche Verbindungen stattfinde, was wahrscheinlich durch den Zusatz von Chromverbindungen zu begründen ist.

¹⁾ Siehe Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell, Seite 502.

Die genannten Verfasser sind aber nicht die ersten, denen eine Kombination von Chromsalzen mit anderen Salzen gelungen ist, denn die Herstellerin von Fluralsil verfügt bereits seit mehreren Jahren über ein derartiges Verfahren. Recht bedenklich stimmt allein schon der Gehalt des Salzgemisches Thanalith U an Arsenverbindungen. Es kann nicht bestritten werden, daß den Arsenalzen eine hohe fungizide und auch insektizide Kraft innewohnt, aber bekanntlich schließt die schon bei geringen Arsenmengen vorhandene außerordentlich hohe Vergiftungsgefahr jegliche Verwendung von derartigen Imprägnierstoffen bzw. damit behandelter Hölzer aus.

Den Ausführungen der Verfasser ist besonders noch zu entnehmen, daß das erstrebte Ziel, d. h. eine starke Fixierung der Imprägnierstoffe an die Holzfaser zu erreichen, durch einen Zusatz von Chromverbindungen angestrebt werden soll. Dieses bedeutet aber nichts Neues mehr, denn auch Dr. Engels²⁾, Berlin, hat bereits nachgewiesen, daß durch den Zusatz von Chromverbindungen dieser Erfolg gegeben ist, was aus der a. a. O. mitgeteilten Zahlentafel 4 einwandfrei zu entnehmen ist. Die Zahlentafel ergibt, daß selbst Imprägnierstoffe, wie Dinitrophenol, die von sich aus schon von der Holzfaser stark fixiert werden, durch den Zusatz von Chromsalzen noch stärker an die Holzfaser gebunden werden. Auch danach bringt das von den Verfassern beschriebene Imprägniermittel nichts Neues mehr, sondern stützt sich nur auf längst bekannte Tatsachen.

Erwiderung.

Von Dr. Pflug,

Laboratorium für Holzkonservierung (Rüterswerke A.-G.).

1. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, im Fluralsil, wie es von den Brander Farbwerken vertrieben wird, außer Zink-silicofluorid $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ noch andere fungizid wirkende oder sonstige Zusätze zu entdecken. Die Behauptung von Abel, daß derartige Zusätze doch vorhanden sind, wird auch von Engels in Heft 17 der Chemisch-technischen Rundschau (1931) in sehr scharfer Form aufgestellt. In demselben Aufsatz findet sich aber auch die einwandfreie Widerlegung dieser Behauptung durch Engels selbst: Auf Seite 384 der genannten Zeitschrift stellt Engels eine nach seiner eigenen Angabe „genau“ 2%ige Lösung von Fluralsil her. Nach der von ihm selbst vorgenommenen Analyse sind in 1000 cm³ dieser Lösung 20,000 g $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ enthalten.

2. Bei Tränkung von Holz mit wasserlöslichen Salzen arbeitet man zweifellos am besten nach dem Volltränkungs-

²⁾ „Die Holztränkung im Bergbau“, Glückauf 1928, 1473.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Hamburg, 23. bis 25. Oktober 1931.

Vorsitzender: Rabe, Hamburg.

A. Windaus, Göttingen: „Untersuchungen über das antirachitische Vitamin¹⁾.“

Vorsitzender: W. Schoeller, Berlin.

A. Butenandt, Göttingen: „Über chemische Untersuchungen der Sexualhormone²⁾.“

Aussprache zu Vortrag 1 und 2: 1. Schoeller, Windaus; 2. Schoeller.

Windaus, Göttingen: Die Isomerie zwischen Ergosterin und Vitamin D₁ und D₂ beruht wahrscheinlich darauf, daß bei der Bestrahlung eine sterische Umlagerung des Ergosterins erfolgt, die zu einem Molekül führt, das mehr Raum beansprucht als das Ergosterin. —

W. Langenbeck, Münster i. W.: „Fermentproblem und organische Katalyse³⁾.“

Aussprache. Albers, Hamburg: Im Hainburger Institut wurde als Modellfall einer enzymatischen Katalyse ein aufbauender Vorgang, die asymmetrische Synthese optisch aktiver Cyanhydrine unter dem katalytischen Einfluß sehr ge-

¹⁾ Vgl. Liebigs Ann. 489, 252 [1931].

²⁾ Erschienen in Ztschr. angew. Chem. 44, 905 [1931].

³⁾ Vgl. Seite 97 dieses Heftes.

verfahren und regelt die gewünschte Aufnahme an Salz durch entsprechende Beniessung der Konzentration der wäßrigen Salzlösung. Es ist daher unnötig, hierzu ein Sparverfahren zu verwenden, wie es bei der Teeröltränkung, d. h. bei Imprägnierung mit einem Stoff, der eben nicht beliebig verdünnt werden kann, zumeist geschehen muß. Eine Spartränkung mit einer wäßrigen Salzlösung bedingt zwar eine weniger starke Anfüllung des Holzes mit Wasser; ihr stehen aber die größere Kompliziertheit des Tränkverfahrens und die im Vergleich zur Volltränkung schlechtere Verteilung des Salzes im Holz als große Nachteile gegenüber.

3. Das von Engels und Abel mitgeteilte Ergebnis des Auslaugeversuchs von Fluralsil aus Sägemehl bleibt uns unverständlich. Unsere eigene Nachprüfung unter Verwendung von Sägemehl aus Kiefernholz ergab bei der Kaltauslauge schon einen Auslaugeverlust von 89,7% des vom Sägemehl aufgenommenen Fluralsils. Auf die Heißauslauge konnte daraufhin verzichtet werden. Es ließ sich weder eine Speicherung des Fluralsils durch das Holz noch eine Fixierung an die Faser nachweisen.

4. Die Verwendung von Salzgemischen, welche Chromsalze in Kombination mit anderen fungiziden Salzen enthalten, ist der Grubenholzimprägnierung G. m. b. H. schon im Jahre 1913 geschützt worden.

Durch den von Abel zitierten Versuch von Engels wird nur gezeigt, daß ein Gemisch von Dinitrophenol und Natriumbichromat der Auslauge länger widersteht als Dinitrophenol allein. Der Zusatz des vom Holz sehr stark gebundenen Bichromats allein kann hierbei schon genügt haben, um den Pilzbefall des getränkten Holzes erst nach längerer Auslauge zu ermöglichen. Es ist aber unklar, wie man aus diesem Versuch den Schluß ziehen kann, daß Dinitrophenol durch Zusatz von Bichromat schwerer auslaugbar geworden ist, und es ist vollends unklar, wie Abel zwischen diesem Versuch von Engels und unseren Arbeiten über die Schwerauslaugbarkeit von Thanalith U einen Zusammenhang konstruieren will.

5. Das Urteil von Abel, wonach arsenhaltige Holzimprägniersalze von jeglicher praktischen Verwendung ausgeschlossen sind, entbehrt völlig der Berechtigung. Es ist zwar klar, daß man derartiges Holz nicht zum Bau von Wohnräumen benutzt; dagegen stehen der Verwendung solcher Hölzer im Freien keine Bedenken im Wege. Es sei hier auf die Arbeiten von Falck (Hausschwammforschungen, Heft 8, S. 34 [1927]) verwiesen, der gerade den Arsenalzen große Bedeutung für die Holzkonservierung zuspricht.

ringer Mengen von Alkaloiden der Chininreihe untersucht. Der Mechanismus dieser Reaktion, die nach der dritten Ordnung verläuft, konnte aufgeklärt werden. Die gleichzeitige Untersuchung der „natürlichen“ asymmetrischen Cyanhydrinsynthese mit Hilfe des Emulsins zeigte jedoch, daß dem enzymatischen Vorgang ein anderer, definierbarer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, der den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion folgt. Direkte Rückschlüsse vom Mechanismus des Modellvorgangs auf den des Fermentvorgangs können nicht gezogen werden. —

W. Geilmann, Hannover: „Zur Kenntnis des Nontronits.“

Nontronit ist ein gelbgrün bis leuchtend grün gefärbtes, wasserhaltiges Ferrisilikat der allgemeinen Formel $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$ mit untergeordnetem Gehalt an CaO, MgO, FeO und MnO. Diese zweiwertigen Elemente sind durch verdünnte Säuren leicht herauslösbar und sowohl untereinander als auch gegen Alkalien austauschbar. Wie durch systematische Abbauversuche an Andreasberger Nontroniten gezeigt werden konnte, sind von den etwa 5 Mol. Wasser 4 Mol. zeolithisch gebunden, während 1 Mol. in festerer Bindung vorliegt und erst beim Erhitzen auf 300 bis 350° unter Zerfall des Moleküls entweicht. — Durch Aufnahme von Debye-Scherrer-Diagrammen an erhitzten Nontroniten, ausgeführt von K. Meisel, wurde festgestellt, daß Änderungen in den Bildern bei 400°, 750° und 900° auftraten, und daß oberhalb von 1100° das Diagramm des reinen Fe_2O_3 erscheint. — Eine von W. Klemm ausgeführte magnetische Untersuchung lehrte, daß beim reinen Nontronit neben dem Paramagnetismus eine geringe ferromagnetische Komponente vorhanden war. Die Suszeptibilität ist größer als