

Deutsche Gesellschaft  
für Holzforschung  
8 München 2, Prannerstr. 9

München, 18. Februar 1980

Name der Forschungsstelle

Ort, Datum

Institut für Holzforschung,  
Winzererstr. 45, 8000 München 40  
Prof. Fengel

Forschungsvorhaben Nr. 4 3 2 0  
F-78/3

Forschungsthema:

Systematische Untersuchungen der Wirkung  
gasförmiger, aggressiver Chemikalien auf  
Holz im Hinblick auf Schäden an tragenden  
Bauteilen in Fabrik- und Lagerhallen

Zwischenbericht\*) für die Zeit vom 1.1.1979 bis 31.12. 1979

Schlußbericht\*) Abschluß des Vorhabens am - 1979

\*) Anmerkung: Nichtzutreffendes streichen.

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WIRKUNG  
GASFÖRMIGER AGGRESSIVER CHEMIKALIEN AUF  
HOLZ IM HINBLICK AUF SCHÄDEN AN TRAGENDEN  
BAUTEILEN IN FABRIK- UND LAGERHALLEN

Zwischenbericht des AIF-Forschungsvorhabens Nr. 4320

Berichtszeitraum: 1.1.1979 - 31.12.1979

Projektleiter: Prof.Dr. Dietrich Fengel  
Sachbearbeiter: Dipl.-Holzwirt Günter Besold

Institut für Holzforschung der Universität München  
Arbeitsgruppe Holzchemie und Ultrastrukturforschung

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	2
2. Probenmaterial und Versuchsaufbau	2
3. Behandlung der Proben mit Ammoniak, Chlor und Schwefeldioxid	3
4. Mahlen und Sortieren der Proben	8
5. Kaltwasser-Extraktion	9
5.1 Methode	9
5.2 Extraktanteile	9
5.3 pH-Werte	11
5.4 Elementaranalyse	11
5.5 Methoxylgehalt	12
5.6 Zucker	12
6. Äthanol-Benzol-Extraktion	13
6.1 Methode	13
6.2 Extraktanteile	14
6.3 Methoxylgehalt	15
6.4 IR-Spektroskopie	15
6.5 Gelchromatographie	19
7. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	22
8. Literatur	32

## Zusammenfassung

In den letzten Jahren traten, verursacht durch aggressive Chemikalien, vermehrt Schäden an tragenden Holzkonstruktionen auf. Aufgabe dieser Arbeit ist es, die dabei auftretenden chemischen Veränderungen im Holz zu untersuchen. Nach einer Begasung von Fichtenholzproben mit Chlor, Ammoniak und Schwefeldioxid wurden durch Kaltwasser-, Äthanol-Benzol- und Alkali-Extraktion die jeweils löslichen Anteile isoliert und mit Hilfe spektroskopischer, chromatographischer und analytischer Methoden untersucht. Strukturelle Veränderungen wurden im Rasterelektronenmikroskop beobachtet.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß durch Behandlung mit Chlor die stärksten Veränderungen im Fichtenholz bewirkt werden. Aus den Methoxylgehalten, Infrarotspektren und Gelfiltrationskurven kann man schließen, daß während der Behandlung mit Chlor- und Ammoniakgas ein oxidativer Abbau, besonders der aromatischen Bestandteile erfolgt. Einige niedrige Zuckerwerte der hydrolysierten Kaltwasser-Extrakte können nur mit dem Abbau von Zuckermolekülen erklärt werden.

Viele Ergebnisse weisen auf einen starken Abbau einzelner Extrakt-komponenten hin und können mit dem vorgesehenen Untersuchungsschema nur unzureichend erfaßt werden. Aus diesem Grund soll künftig auch das Holzmehl nach der jeweiligen Extraktion untersucht werden.

Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen von mit Chlor, Schwefeldioxid und Ammoniak behandelten Proben zeigen unterschiedliche Aufquellungen der Zellwände besonders im Spätholzbereich. Bei belasteten Proben sind nur im unmittelbaren Druckbereich Deformationen der Tracheiden zu erkennen.

## 1. Einleitung

Im Laufe der letzten Jahre häuften sich die Schadensfälle, die durch Langzeit-Einwirkung aggressiver, chemischer Verbindungen auf tragende Holzkonstruktionen (bes. Brettschichtträger) hervorgerufen wurden. Allein aus dem bayerischen Raum sind mindestens drei Fälle bekannt, in denen durch Einwirkung von im Laufe von Fabrikationsprozessen freiwerdenden Formaldehyd, Schwefeldioxid und Salzdämpfen Schäden an Dachträgern aufgetreten sind (Cyron 1977). Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollten deshalb die chemischen und strukturellen Veränderungen untersucht werden, die bei der Behandlung von Fichtenholz mit aggressiven Gasen entstehen.

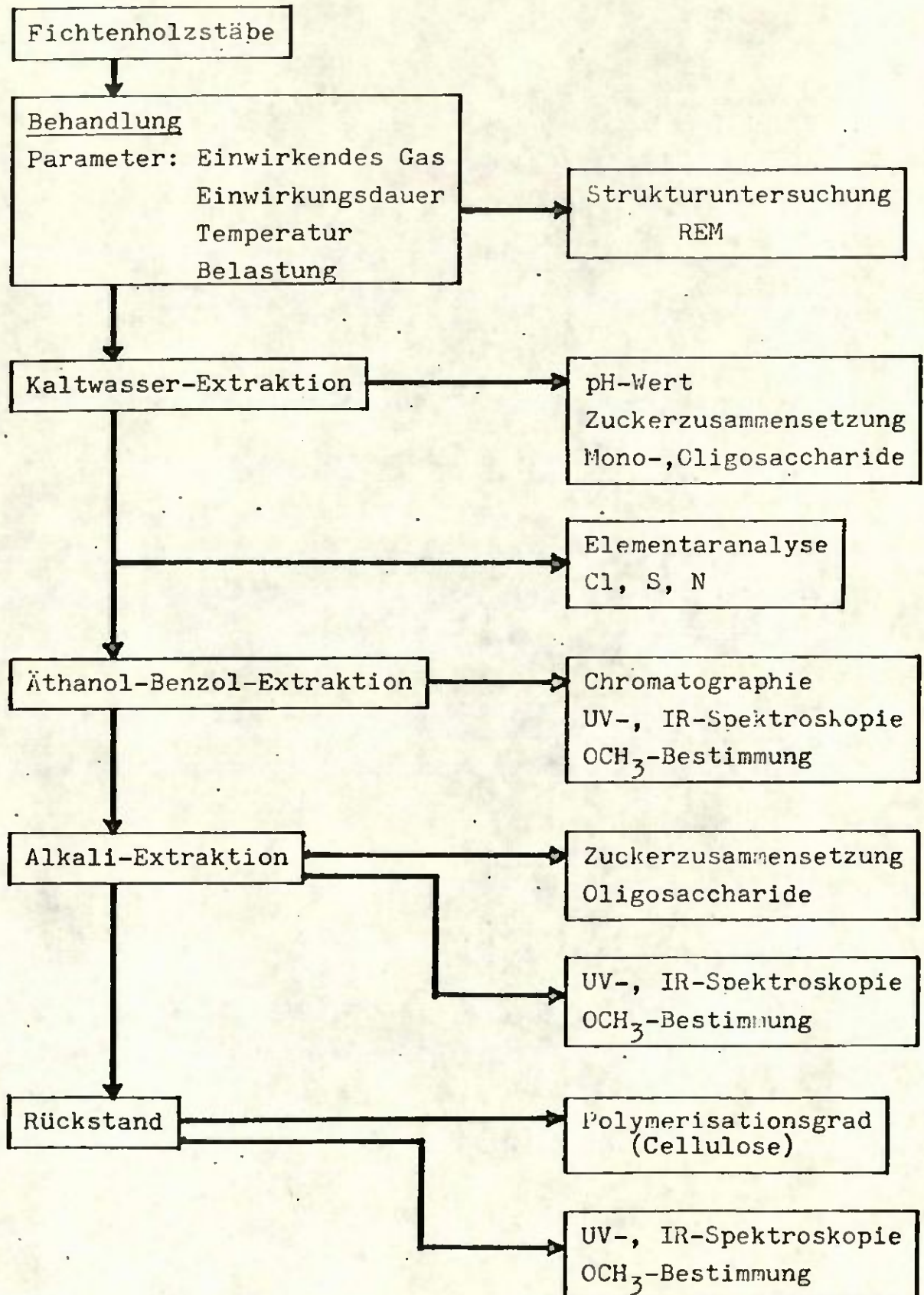
Zur Ermittlung der Auswirkungen aggressiver Chemikalien auf Holz werden in dieser Arbeit zwei Wege beschritten: zum einen die Behandlung von Fichtenholzproben mit aggressiven Chemikalien im Labormaßstab und deren Untersuchung, zum anderen die Untersuchung von Proben aus Schadensfällen. - Im Laufe des vergangenen Jahres wurde ausschließlich die erste dieser beiden Aufgaben bearbeitet. - Eine schematische Übersicht des geplanten Arbeitsablaufes und der Untersuchungsmethoden ist im nachfolgenden Schema dargestellt. Es sollte danach versucht werden, Abbauprodukte und Änderungen in der chemischen Struktur des Holzes in verschiedenen Stufen zu erfassen. Unter Berücksichtigung der bei Fabrikationsprozessen freiwerdenden gasförmigen Stoffe wurden die für die Holzbehandlung einzusetzenden Chemikalien auf folgende Verbindungen beschränkt:  $\text{SO}_2$  (sauer),  $\text{NH}_3$  (alkalisch),  $\text{Cl}_2$  (oxidierend) und Formaldehyd (organisch).

Am Anfang wurden Versuche mit einer Dauer von einem Monat durchgeführt, um die Wirksamkeit der einzelnen Parameter und die Untersuchungsmethoden beurteilen zu können. Nach Abschluß dieser Untersuchungsphase werden Langzeitversuche folgen.

## 2. Probenmaterial und Versuchsaufbau

Das Probenmaterial bestand aus Fichtenholzstäben mit den Abmessungen  $2 \times 0,5 \times 35$  cm. Diese wurden in Glaskammern eingelegt,

# WIRKUNG AGGRESSIVER GASE AUF HOLZ



und zwar in jede Kammer 16 Holzstäbe mit einem Gesamtvolumen von  $560 \text{ cm}^3$  und einem Gewicht von ca. 275 g. Die mittlere Holzfeuchte der Stäbe betrug 7 - 8%. - Um eine Belastungssituation zu simulieren, wurden acht dieser Holzstäbe paarweise zusammengelegt und an beiden Enden in einem Abstand von 30 cm zusammengeschraubt. Zwischen die Holzstäbe wurde ein 2 cm langer Zylinder ( $\emptyset$  8 mm) aus Teflon gespannt. Dieser simulierte Belastungsfall entspricht nach DIN 1052 etwa der Grenzbelastung für Bauholz der Güteklasse II.

Die Versuchsanordnung zur Begasung der Holzproben ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die Gasentnahme erfolgte durch fein regulierbare Flaschendruckminderer. Bevor das Gas zum Durchflußmesser gelangte, wurde es in einem Rückflußkühler, der an ein Wasserbad angeschlossen war, auf eine konstante Temperatur von  $20^{\circ} \text{ C}$  gebracht. Die Temperaturkonstanz von  $20^{\circ} \text{ C}$  war für die exakte Durchflußmessung im Rotameter notwendig. Nach dem Rotameter gelangte das entsprechende Gas direkt in die Glaskammer. Die schweren Gase, Schwefeldioxid und Chlor, wurden durch das lange Einleitungsrohr zum Boden der Glaskammer eingeleitet und verdrängten dabei die darüberliegende Luftschicht aus der Glaskammer. Ammoniak, das leichter als Luft ist, wurde unter dem Glasdeckel der Kammer eingeleitet und verdrängte die Luft durch das lange Einleitungsrohr aus der Kammer (Abb. 1). Da die herausgedrückte Luft meist mit Gasen verunreinigt war, wurde sie unter dem Abzug in Waschflaschen neutralisiert und abgesaugt.

### 3. Behandlung der Proben mit Ammoniak, Chlor und Schwefeldioxid

Da es keine Literatur und auch keine Erfahrungswerte über Behandlung von Holz mit aggressiven Gasen gibt, mußten die einzelnen Versuchsparameter rein hypothetisch festgelegt werden. Der Behandlungszeitraum betrug vier Wochen. Die Gaskonzentrationen in den Kammern sollten in etwa 10, 15, 20 und 30 Volumenprozent betragen. Als Behandlungstemperatur wurde Raumtemperatur (ca.  $20^{\circ} \text{ C}$ ) gewählt.

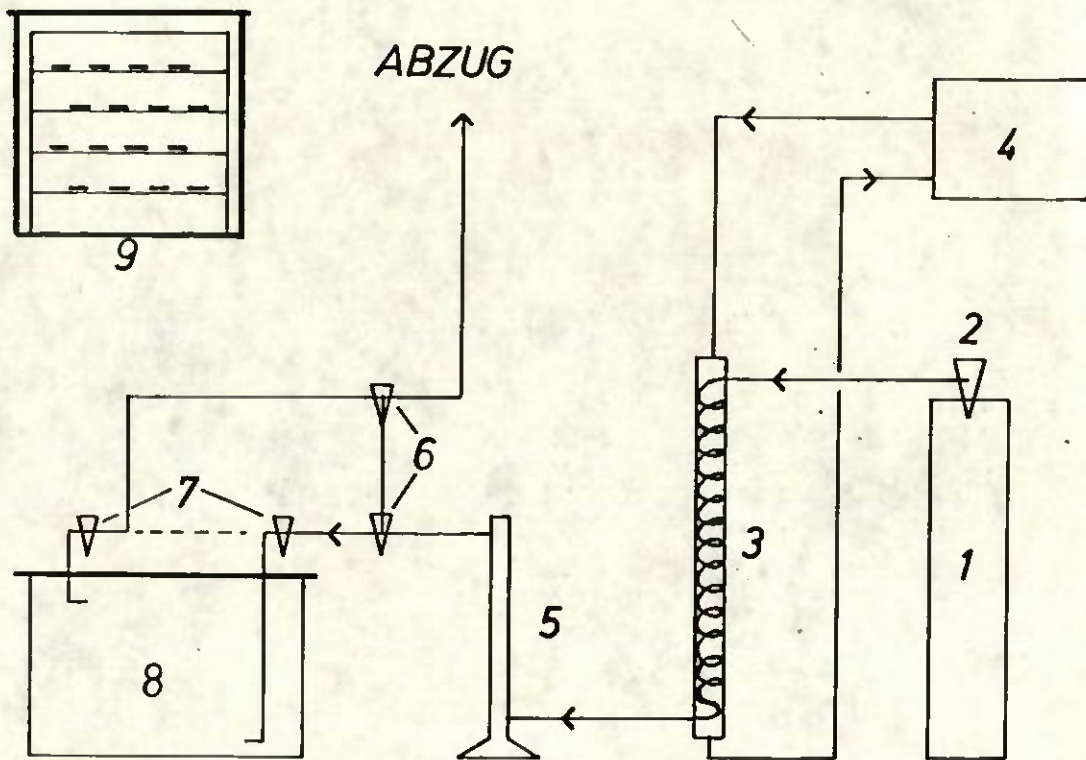


Abb. 1: Versuchsaufbau für die Füllung der Gaskammern

- 1 Gasflasche (Linde)
- 2 Für Schwefeldioxid- und Ammoniakgas: Hochdruckdosierventil VIP mit auswechselbaren Flaschenanschlüssen (L'Air Liquide)  
Für Chlorgas: Gasdruckminderer 1E4 mit Hinterdruckregelbereich (Linde)
- 3 Rückflußkühler; Gasstrom durch die Kühlschlange
- 4 Wasserbad für die Regulierung der Kühlertemperatur
- 5 Labor-Rotameter mit Meßrohr  $\varnothing 2,5/100$  und Korund-Schwebekörper
- 6 Dreiweghähne, Teflonküken mit NS 14,5
- 7 Einweghähne, Schliff/NS 12,5
- 8 Glaskammer (Innenmaße 25 x 25 x 40 cm) mit Glasdeckel (0,5 cm stark); Glaskammer und Deckel wurden durch Klebstoff (Omnivisc 2000) zusammengehalten
- 9 Lagerung der Proben auf Glasgestellen (Frontansicht)

Das in die Kammern eingeströmte Gasvolumen wurde, wie oben beschrieben, mit einem Durchflußmesser ermittelt. Um genaue Werte über die tatsächlichen Konzentrationen in den Kammern zu erhalten, wurden 100 ml des Gasgemisches mit einer evakuierten Gasmaus aus der Kammer entnommen. Um das Gas zu binden, wurde eine gasspezifische Absorptionsflüssigkeit mit einer Glasspritze durch ein Septum in diese Gasmaus eingespritzt. Die Bestimmung der Gaskonzentrationen erfolgte nach folgenden Richtlinien:

- Ammoniakkonzentration; DIN 51854 (Absorption in 1 n Schwefelsäure, Titration der nicht verbrauchten Schwefelsäure mit 1 n Natronlauge, Methylorange als Indikator;
- Schwefeldioxidkonzentration; VDI-Richtlinien 2462 Bl. 1 (Absorption in 0,1 n Jodlösung, das nicht verbrauchte Jod wird durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt);
- Chlorkonzentration; VDI-Richtlinien 3488 Bl. 2 (Absorption in salzsaurer, amidoschwefelsäurehaltiger Kaliumbromidlösung. Die Menge des gebildeten Broms ist äquivalent der Menge des Chlors; die Bestimmung erfolgt jodometrisch).

Die Meßmethoden, Durchflußmessung und naßchemische Titrationsverfahren wurden für jedes Gas durch Füllen einer leeren Kammer geprüft.

Schon während des Füllens der Kammern mit Gas konnte eine starke Absorption durch das Holz beobachtet werden. Bereits nach einem Tag war eine gewisse Sättigung erreicht. Wie unterschiedlich die einzelnen Gase von Holz absorbiert werden, sieht man anhand von Tabelle 1. Dort sind unter  $A^+$  die in die leeren Kammern eingeströmten Gasmengen und die sich daraus ergebenden Volumenkonzentrationen angegeben. In den drei folgenden Spalten stehen die Gasmengen, die nötig waren, um ungefähr die gewünschten Volumenkonzentrationen ( $A^+$ ) in den mit Holzproben gefüllten Kammern zu

Tabelle 1: Zugeströmtes Gasvolumen und die dazugehörigen Konzentrationen

Konzentrationsstufen	Zugeströmtes Gas					Konzentration der Gase in den Kammern am Versuchsende					
	A <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>		Cl <sub>2</sub>			
	l	Vol%	l	l	l	$\frac{\text{mg}}{100\text{ml}}$	Vol%	$\frac{\text{mg}}{100\text{ml}}$	Vol%	$\frac{\text{mg}}{100\text{ml}}$	Vol%
1	2,8	10	14,0	13,5	23,8	40,8	15,2	7,5	10,6	3,9	1,3
2	4,2	15	16,8	16,3	25,2	56,3	20,9	10,1	14,2	4,3	1,4
3	5,6	20	19,5	19,8	32,2	56,6	21,0	12,4	17,5	12,4	4,2
4	8,4	30	25,2	33,6	42,0	80,3	29,9	24,5	34,6	23,9	8,1

A<sup>+</sup> = Kontrollmengen in den leeren Glaskammern und die dazugehörigen Konzentrationen in Vol %

erreichen. Die am Ende des Versuches in den Kammern vorhandenen Volumenkonzentrationen sind in den letzten drei Spalten zu finden. Zieht man die unter  $A^+$  stehenden Werte von den tatsächlich zugeströmten Gasmengen ab, ergibt sich beim Schwefeldioxid und Ammoniak eine Absorption des Holzes von 11 - 25 Liter/560 cm<sup>3</sup> Fichtenholz.

Bedeutend stärker wird Chlor von Holz absorbiert (20 - 34 Liter/560 cm<sup>3</sup> Fichtenholz). Die tatsächlich erreichten Volumenkonzentrationen (Tab. 1) zeigen beim Chlor, daß selbst eine erhöhte Gasmengezugabe nicht ausreicht, die gewünschten Volumenkonzentrationen aufrechtzuerhalten. Beim Ammoniak und Schwefeldioxid konnten die vorgegebenen Volumenkonzentrationen annähernd nach einer Woche erreicht werden.

Mit zunehmender Versuchsdauer konnte bei den Holzproben eine mehr oder weniger starke Verfärbung beobachtet werden. Die mit Ammoniakgas behandelten Proben zeigten am Versuchsende eine bräunliche Farbe, während die mit Schwefeldioxid behandelten Proben hellgelb verfärbt waren. Die stärkste Verfärbung erfuhren die mit Chlorgas behandelten Proben, die eine Farbe von grünlich-braun bis schwarz erreichten. Auffallend war, daß der innere Teil der mit Chlor behandelten Proben stark verfärbt war, während außen eine hellere Schicht blieb.

#### 4. Mahlen und Sortieren der Proben

Am Ende des Versuches wurden die Holzstäbe in 2 x 2 cm große Stücke geschnitten und einen Tag im Abzug stehen gelassen. Die mit Chlor behandelten Proben wurden, da sie nach dem Mahlen stark sauer rochen, über Natronplätzchen und Natriumthiosulfat einen Tag im Exsikkator stehen gelassen. Gemahlen wurden die Proben in einer Schlagkreuzmühle. Die Maschenweite des Siebeinsatzes betrug 0,75 mm. Beim anschließenden Sortieren wurden Siebe mit Maschenweiten von 0,315 und 0,05 mm verwendet, so daß eine Siebfraktion mit einer Teilchengröße von  $>0,05$  und  $<0,315$  mm für die Analysen zur Verfügung stand. Zum Vergleich wurden auch nicht begaste Holz-

stäbe (Ausgangssubstanz = AS-Proben) in gleicher Weise aufgearbeitet.

## 5. Kaltwasser-Extraktion

### 5.1 Methode

Vor der Kaltwasser-Extraktion wurde der Feuchtigkeitsgehalt der Proben (Karl-Fischer-Methode) bestimmt. Der Kaltwasserextrakt wurde durch Wasserbehandlung bei 25<sup>0</sup> C während 48 erhalten. Im Gegensatz zur TAPPI-Methode (TAPPI, 1975) wurden nicht die Holzrückstände, sondern die Extrakte nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz ausgewogen (Fengel 1966). Es wurden Doppelversuche angesetzt, wobei jeweils 10 g lutro Holzsubstanz in 1500 ml Wasser suspendiert wurden. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat bis auf ca. 100 ml eingeeengt und anschließend gefriergetrocknet.

Das Filtrat des Kaltwasser-Extraktes zeigte eine Trübung, die wahrscheinlich durch feine Holzteilchen hervorgerufen wurde. Um die Ursache der Trübung zu ergründen, wurde der filtrierte Kaltwasser-Extrakt einer AS-Probe zentrifugiert. Der klare Überstand und der Rückstand wurden gefriergetrocknet, hydrolysiert (Fengel, Wegener, Heizmann und Przyklenk 1978) und von den Hydrolysaten die Zuckerszusammensetzung im Zuckernalysegerät ermittelt (Biotronik ZA 5100). Die Zuckerszusammensetzung des Rückstandes deckte sich fast mit der von direkt hydrolysiertem Holzmehl, während die Zusammensetzung des klaren Kaltwasser-Extraktes der von reinen Kaltwasser-Extrakten entsprach (Fengel 1966, Timell 1967). Da einige Ergebnisse (z.B. Methoxylgehalt, Zuckerszusammensetzung) durch den Holzmehlanteil im Kaltwasser-Extrakt verfälscht würden, sollen in Zukunft die nicht wasserlöslichen Anteile abzentrifugiert werden.

### 5.2 Extraktanteile

Die in Tabelle 2 aufgeführten Kaltwasser-Extraktgehalte zeigen, daß bei steigender Gaskonzentration in den Kammern zunehmend mehr Holzsubstanz in Wasser löslich wird. Ein Unterschied zwischen belasteten (+) und unbelasteten Proben ist nicht zu erkennen. In

Tabelle 2: Anteil, pH-Wert, Elementaranalyse und Methoxylgehalt der Kaltwasser-Extrakte

Konzentrationsstufen		10%	10 <sup>+</sup> %	15%	15 <sup>+</sup> %	20%	20 <sup>+</sup> %	30%	30 <sup>+</sup> %
Kaltwasser-Extrakte bezogen auf atro Holz (%)	AS <sup>1)</sup>	1,1							
	SO <sub>2</sub>	3,1		3,5		4,0		5,5	
	NH <sub>3</sub>	1,9	1,9	2,3	1,9	2,2	2,0	2,5	2,6
	Cl <sub>2</sub>	14,2		15,2		16,5		17,9	
pH-Werte (Kaltwasser-Extrakte)	AS	4,5							
	SO <sub>2</sub>	3,6		3,6		3,6		3,6	
	NH <sub>3</sub>	7,5	8,0	8,0	7,8	7,5	7,5	6,7	7,4
	Cl <sub>2</sub>	3,2		3,3		3,2		3,1	
Elementaranalyse der Kaltwasser-Extrakte (%)	S	5,1		5,5		4,6		3,7	
	N	6,9	5,6	5,6	6,1	8,5	6,1	8,1	6,4
	Cl	13,2		15,0		16,1		14,0	
Elementaranalyse der Kaltwasser-Extrakte bezogen auf atro Holz	S	0,16		0,19		0,18		0,20	
	N	0,13	0,11	0,13	0,12	0,19	0,12	0,20	0,17
	Cl	1,87		2,28		2,66		2,51	
Methoxylgehalte der Kaltwasser-Extrakte (%)	AS	6,1							
	NH <sub>3</sub>							3,7	
	Cl <sub>2</sub>							1,6	

<sup>1)</sup> AS (Ausgangssubstanz) = unbehandeltes Holz

+ = belastete Proben

Zukunft sollen daher die belasteten Proben nur noch im Raster-elektronenmikroskop untersucht werden.

Deutliche Unterschiede ergeben sich beim Vergleich der Kaltwasser-Extraktanteile von behandelten Proben mit den der unbehandelten Proben. So bewirkt die Behandlung mit Ammoniak eine Verdoppelung der kaltwasserlöslichen Anteile. Am stärksten wirkt sich jedoch die Behandlung mit Chlor auf den Kaltwasser-Extraktgehalt aus.

### 5.3. pH-Werte

Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meter etwa eine Stunde nach dem Ansetzen der Kaltwasser-Extrakte gemessen. Die Behandlung mit Ammoniak bewirkte einen Anstieg des pH-Wertes von 4,5 auf 8, während durch die Behandlung mit Schwefeldioxid und Chlor der pH-Wert auf 3,6 bzw. 3,1 sank.

### 5.4. Elementaranalyse

Die Bestimmung von Schwefel, Stickstoff und Chlor wurde am Pharmazeutischen Institut der Universität München durchgeführt <sup>1)</sup>. Die Stickstoffbestimmung erfolgte im CHN-Analysator (Hewlett-Packard), die Bestimmung von Chlor und Schwefel nach Schöniger.

Die Werte der Elementaranalyse in Tabelle 2 sind zum einen bezogen auf die Kaltwasser-Extrakte (oben) und zum anderen auf atro Holz (unten). Im Holzmehl wurde nach der Kaltwasser-Extraktion kein Schwefel, Stickstoff oder Chlor gefunden. Die Werte der Elementaranalyse zeigen also, wieviel Ammoniak, Schwefeldioxid und Chlor jeweils vom Holz gebunden wurde.

---

<sup>1)</sup> Für die Durchführung wird Herrn Habermeyer recht herzlich gedankt.

### 5.5 Methoxylgehalt

Die Bestimmung des Methoxylgehaltes erfolgte nach dem von F. Vieböck und A. Schwappach (1930) angegebenen Verfahren. Die Methoxylgehalte der Kaltwasser-Extrakte (Tab. 2) sind durch die Ammoniak- und Schwefeldioxidbehandlung beträchtlich abgesunken. Der Verlust an Methoxylgruppen kann eventuell mit einem oxidativen Abbau (Faix, O., Besold, G., 1978) von aromatischen Bestandteilen (vgl. Kap. 6.4.) oder von 4-O-Methylglucuronsäure erklärt werden (vgl. Kap. 5.6.). Um genauere Angaben machen zu können, reichen die bisherigen Ergebnisse noch nicht aus.

### 5.6. Zucker

Nach der Hydrolyse der Kaltwasser-Extrakte mit Trifluoressigsäure ('Intensivmethode' nach Fengel, Wegener, Heizmann und Przyklenk, 1978) erfolgte eine quantitative Bestimmung im Zuckeranalysator (ZA 5100, Biotronik).

Die in Tab. 3 aufgeführten Werte lassen aufgrund der wenigen Versuchsergebnisse noch keine Zusammenhänge erkennen. Bemerkenswert ist jedoch der niedrige Arabinose- und Galactosewert der mit Chlor behandelten Proben. Da die Werte bedeutend niedriger liegen als es dem hohen Kaltwasser-Extraktgehalt entspricht, kann angenommen werden, daß ein Teil der Arabinose- und Galactosemoleküle durch Chlor oxidiert wird und dadurch nicht mehr gefunden werden kann. Bei den späteren Versuchen soll daher auch das Holzmehl nach der Kaltwasser- und Äthanol-Benzol-Extraktion untersucht werden. Evtl. lassen sich aus den Verlusten, die durch die Extraktion entstehen, bessere Rückschlüsse ziehen.

Tabelle 3: Zuckerzusammensetzung der hydrolysierten Kaltwasser-Extrakte

		Kaltwasser-Extrakte			
		AS	SO <sub>2</sub> (30%)	NH <sub>3</sub> (30%)	Cl <sub>2</sub> (30%)
Rhamnose	(Mol %)	2,1	-	2,9	0,2
Mannose	"	55,5	36,5	24,6	45,6
Arabinose	"	7,0	25,0	9,9	3,5
Galactose	"	11,1	5,6	13,5	4,5
Xylose	"	5,5	12,9	26,3	14,2
4-O-Methyl- Glucuronsäure	"	0,7	-	3,7	0,6
Glucose	"	18,2	20,0	19,2	32,6
gefundene Zucker bezogen auf Ein- waage	%	29,1	48,6	14,6	43,6
Rückstand bezogen auf Einwaage	%	23,9	15,7	22,9	-

## 6. Äthanol-Benzol-Extraktion

### 6.1. Methode

Als Probenmaterial wurde das Holzmehl verwendet, das bereits mit Kaltwasser extrahiert war. Nach der Feuchtigkeitsbestimmung (siehe Kap. 4.1) wurden je 8 g lutro Holzmehl in zwei Extraktionshülsen eingewogen. Extrahiert wurde in einer Soxhlet-Apparatur 4 h mit Äthanol-Benzol (1:2) und 4 h mit Äthanol (95 %). Die Extraktlösung wurde bis auf 2 ml eingedampft. Anschließend wurde das Konzentrat mit 100 ml destilliertem Wasser verdünnt und gefriergetrocknet. Durch das Gefrier-trocknen erhält man eine flockige Sub-

stanz, die sich besser löst und sich nicht an der Kolbenwand festsetzt.

### 6.2. Extraktanteile

Die in Tab. 4 aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Die Werte der mit Schwefeldioxid behandelten Proben liegen etwas über dem AS-Wert und steigen mit zunehmender Konzentration an. Im Gegensatz dazu liegen die Werte der mit Ammoniak behandelten Proben unter dem AS-Wert und fallen mit zunehmender Konzentration leicht ab. Bedeutend höhere Werte ergeben sich, wie schon bei der Kaltwasser-Extraktion, für die mit Chlor behandelten Proben.

Tabelle 4: Anteil und Methoxylgehalt der Äthanol-Benzol-Extrakte

Konzentrationsstufen		10%	10% <sup>+</sup>	15%	15% <sup>+</sup>	20%	20% <sup>+</sup>	30%	30% <sup>+</sup>
Äthanol-Benzol-Extrakte nach der Kaltwasser-Extraktion bezogen auf atro Holz (%)	AS <sup>1)</sup>	1,1							
	SO <sub>2</sub>	1,2		1,6		1,7		1,6	
	NH <sub>3</sub>	0,9	0,6	0,8	0,9	0,7	0,8	0,6	0,6
	Cl <sub>2</sub>	12,5		14,7		19,1		20,2	
Methoxylgehalte der Äthanol-Benzol-Extrakte (%)	AS	4,6							
	NH <sub>3</sub>							4,6	
	Cl <sub>2</sub>							6,3	

1) AS(Ausgangssubstanz) = unbehandeltes Holz

(+) = belastete Proben

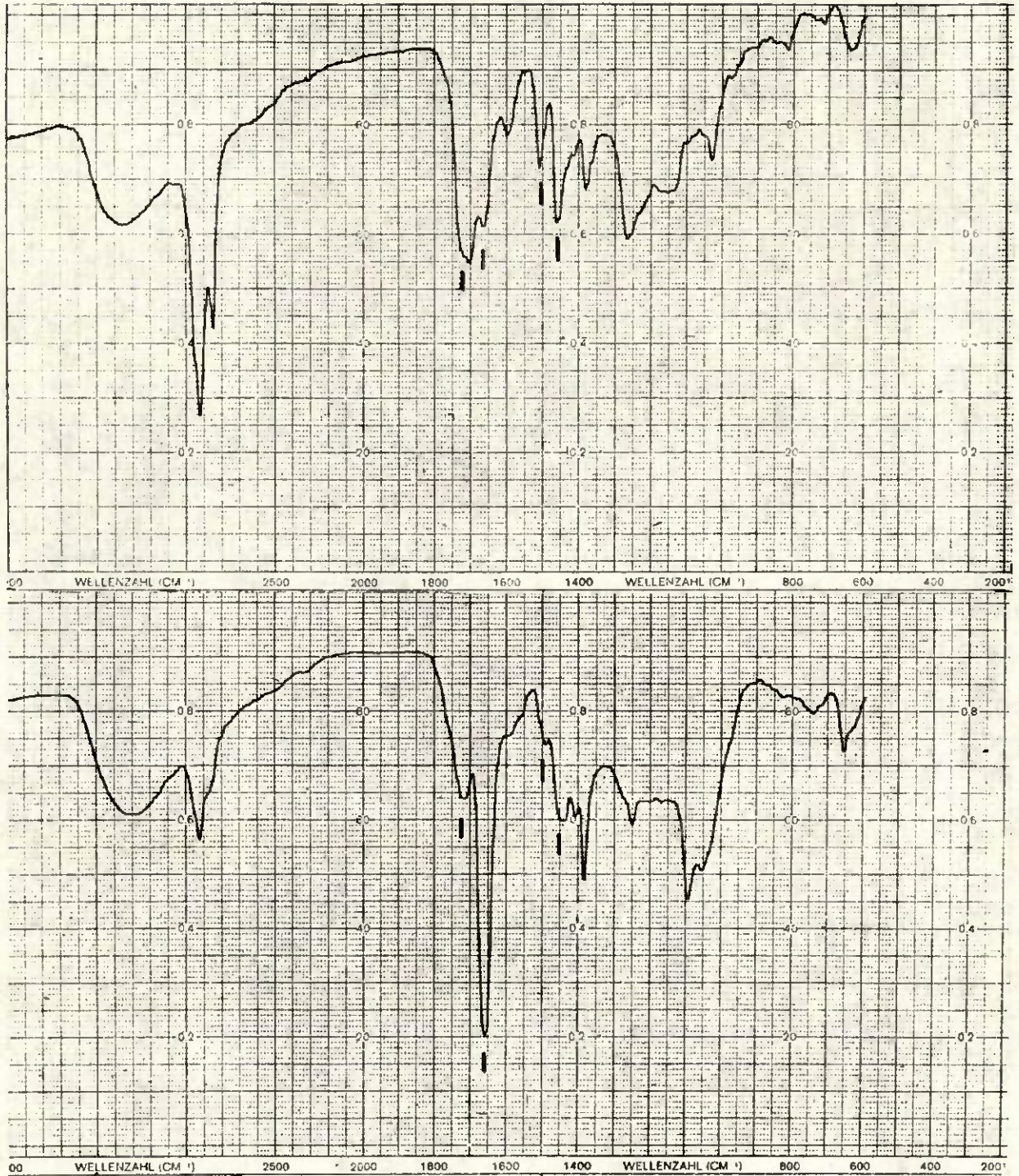
### 6.3. Methoxylgehalt

Während bei den Methoxylwerten der Kaltwasser-Extrakte ein Absinken gegenüber dem  $\text{OCH}_3$ -Gehalt der AS-Probe zu beobachten war, stimmten die Methoxylwerte der Äthanol-Benzol-Extrakte mit dem Wert der AS-Probe überein (Ammoniak) oder stiegen etwas an (Chlor). Durch die Chlorbehandlung werden offensichtlich mehr aromatische Bestandteile (insbesondere Ligninanteile) durch Äthanol-Benzol-ausgelöst und führen zum höheren Methoxylwert.

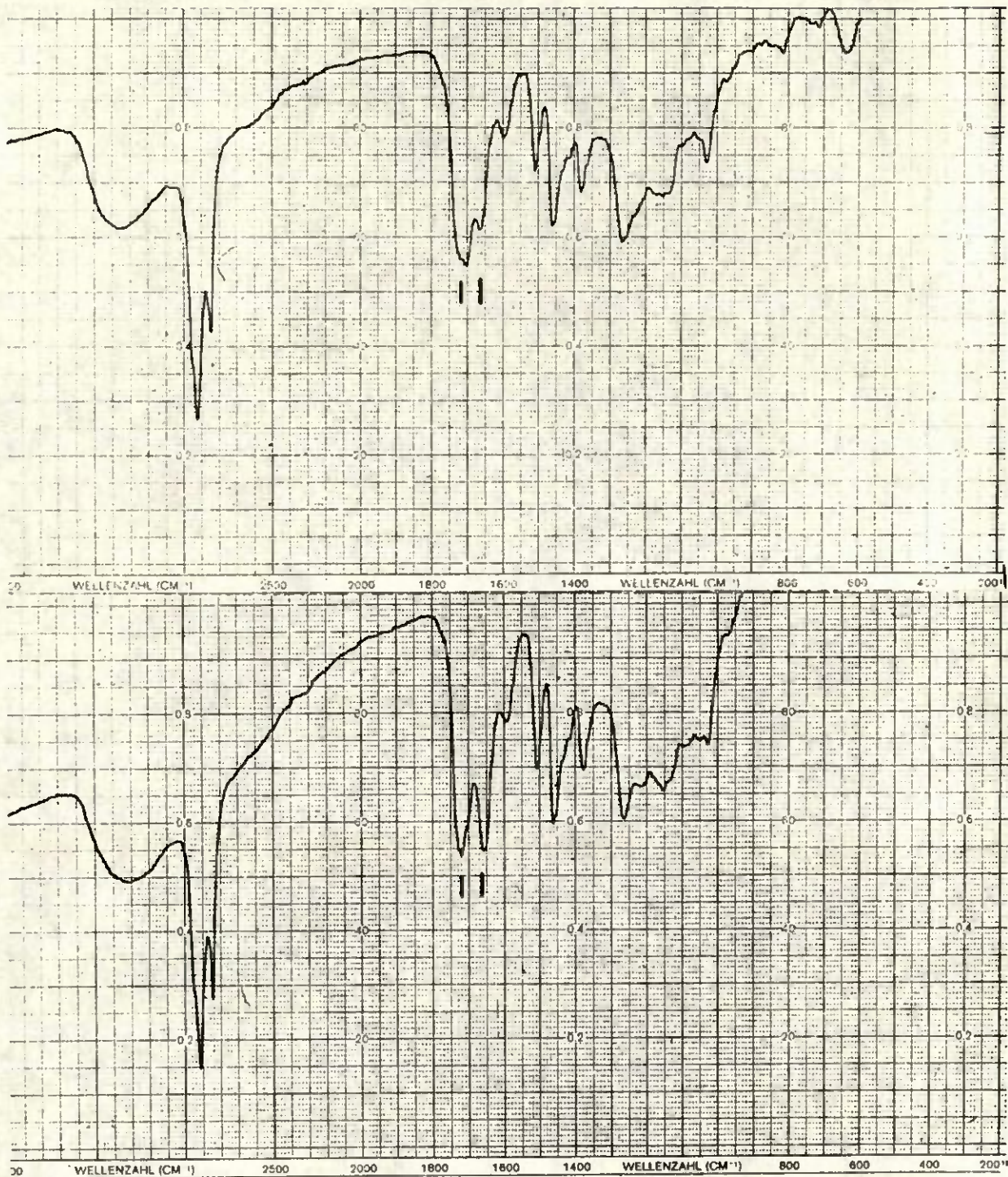
### 6.4. IR-Spektroskopie

Anhand von infrarotspektroskopischen Untersuchungen sollte versucht werden, vorwiegend Veränderungen der aromatischen Bestandteile, zumindest qualitativ, zu erfassen. Für die Messungen stand ein IR-Spektrometer 281 (Perkin-Elmer) zur Verfügung. Die Substanz (3-6 mg) wurde in Äthanol-Benzol (1:2) oder Dimethylformamid gelöst, auf polierte Germanium-Scheiben aufgetragen (HOFMANN, ZUNDEL, 1971) und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet.

Interessante Absorptionsbanden der in Abb. 2,3 und 4 gezeigten Spektren liegen bei den Wellenzahlen  $1660 \text{ cm}^{-1}$  und  $1510 \text{ cm}^{-1}$ . Während Veränderungen der Absorptionsbande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  durch Veränderungen im Carbonyl- oder Carboxylgehalt hervorgerufen werden, reagiert die Absorptionsbande bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  auf Veränderungen der aromatischen Bestandteile. Eine Zunahme der Absorptionsbande bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  kann bereits bei den mit Ammoniak behandelten Proben beobachtet werden. Besonders deutlich wird diese Zunahme bei den mit Chlor behandelten Proben. Das IR-Spektrum der Chlor behandelten Proben zeigt außer bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$  auch bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  eine erkennbare Veränderung der Absorption. Die Zunahme der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen und die Abnahme aromatischer Bestandteile deuten auf einen oxidativen Abbau hin.



**Abb. 2:** IR-Spektren von Äthanol-Benzol-Extrakten  
oben: unbehandelte Ausgangssubstanz  
unten: Chlor behandelte Probe



**Abb. 3:** IR-Spektren von Äthanol-Benzol-Extrakten  
oben: unbehandelte Ausgangssubstanz  
unten: Ammoniak behandelte Probe

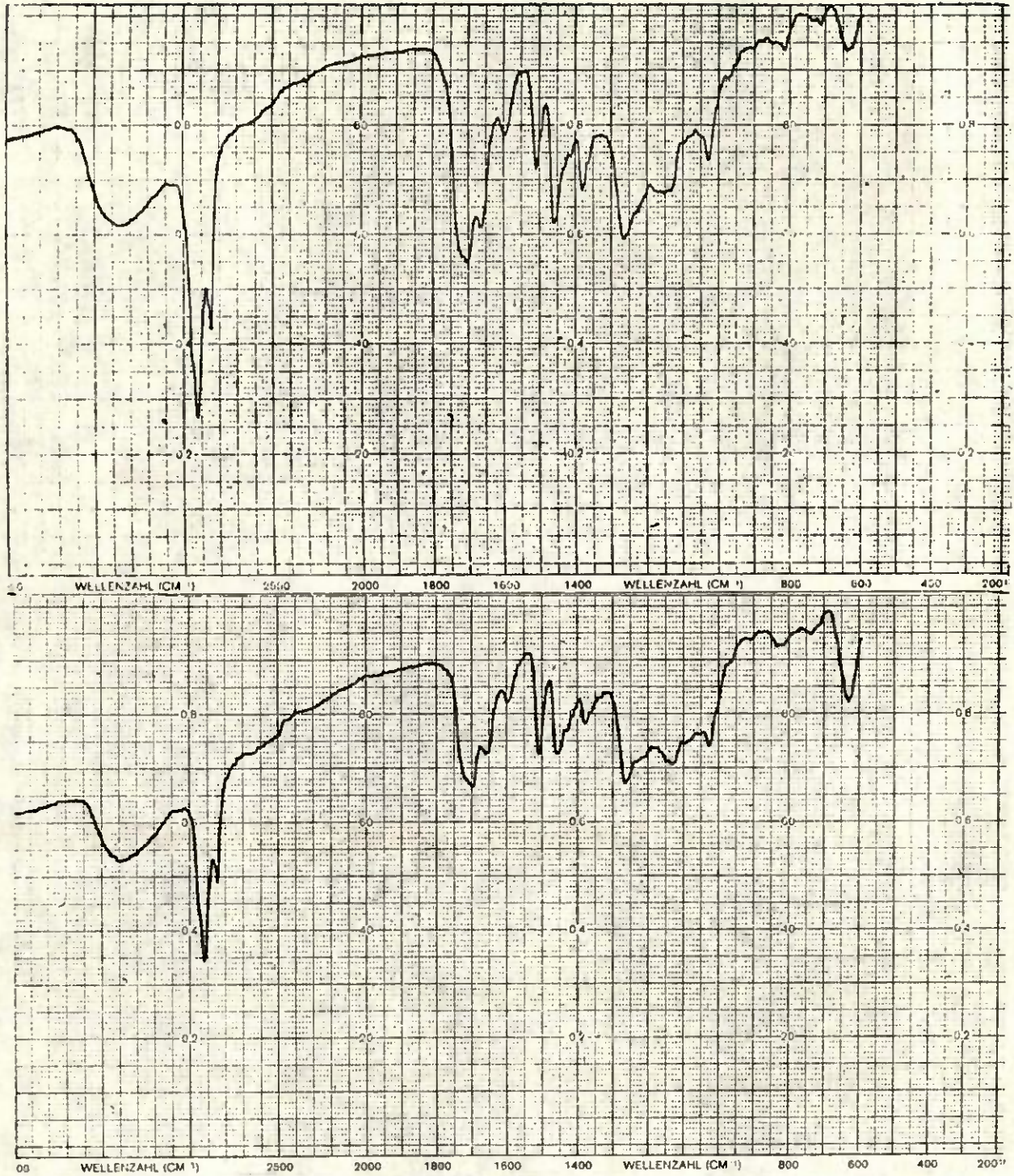


Abb. 4: IR-Spektren von Äthanol-Benzol-Extrakten  
oben: unbehandelte Ausgangssubstanz  
unten: Schwefeldioxid behandelte Probe

### 6.5. Gelchromatographie

Um die Molekülgrößenverteilung in den Äthanol-Benzol-Extrakten abschätzen zu können, wurden diese gelchromatographisch fraktioniert.

Für die Chromatographie der Äthanol-Benzol-Extrakte wurde eine Sephadex LH-20 Säule (Säulengröße 80 x 0,7 cm) mit Dimethylformamid als Elutionsmittel verwendet. Die chromatographische Trennung konnte anhand der UV-Absorption (280 nm) des Eluats verfolgt werden; dafür stand ein Durchflußphotometer (Uvicord, LKB) zur Verfügung. Der Trennbereich, der für Sephadex LH-20 in der Literatur angegeben wird, liegt zwischen 168 und 1700 (Connors, W.J., Lorenz, L. F., Kirk, T.K., 1978).

In Abbildung 5 werden die Chromatogramme der Äthanol-Benzol-Extrakte der behandelten Proben mit dem der unbehandelten Ausgangssubstanz verglichen. Dabei sind zwei Unterschiede sichtbar. Bei der mit Chlor behandelten Probe sind die mittleren Fraktionen fast verschwunden, während sie bei der Ammoniak behandelten Probe sehr deutlich ausgeprägt sind. Außerdem erscheint bei der mit Chlor und Ammoniak behandelten Probe am Ende des Chromatogrammes eine Fraktion, die bei der Fraktionierung der unbehandelten Ausgangssubstanz nicht gefunden wurde. Beide Unterschiede deuten darauf hin, daß durch die Behandlung mit Gasen ein Abbau einiger Komponenten im Äthanol-Benzol-Extrakt stattgefunden hat.

Um Anhaltspunkte über die Molekülgrößen im Trennbereich zu erhalten, wurde ein Eichchromatogramm mit 5 Eichsubstanzen aufgenommen (Abb. 6). Trägt man den Logarithmus der Molekülmassen gegen das Elutionsvolumen auf, dann ergibt sich eine Gerade (Abb. 7), aus der man mit Hilfe des Elutionsvolumens die Molekülmasse beliebiger Fraktionen ermitteln kann, die im System LH-20/DMF getrennt wurden. Man erhält so z. B. für die letzte

Fraktion im Chromatogramm der Chlor und Ammoniak behandelten Probe eine Molekülmasse von ca. 75.

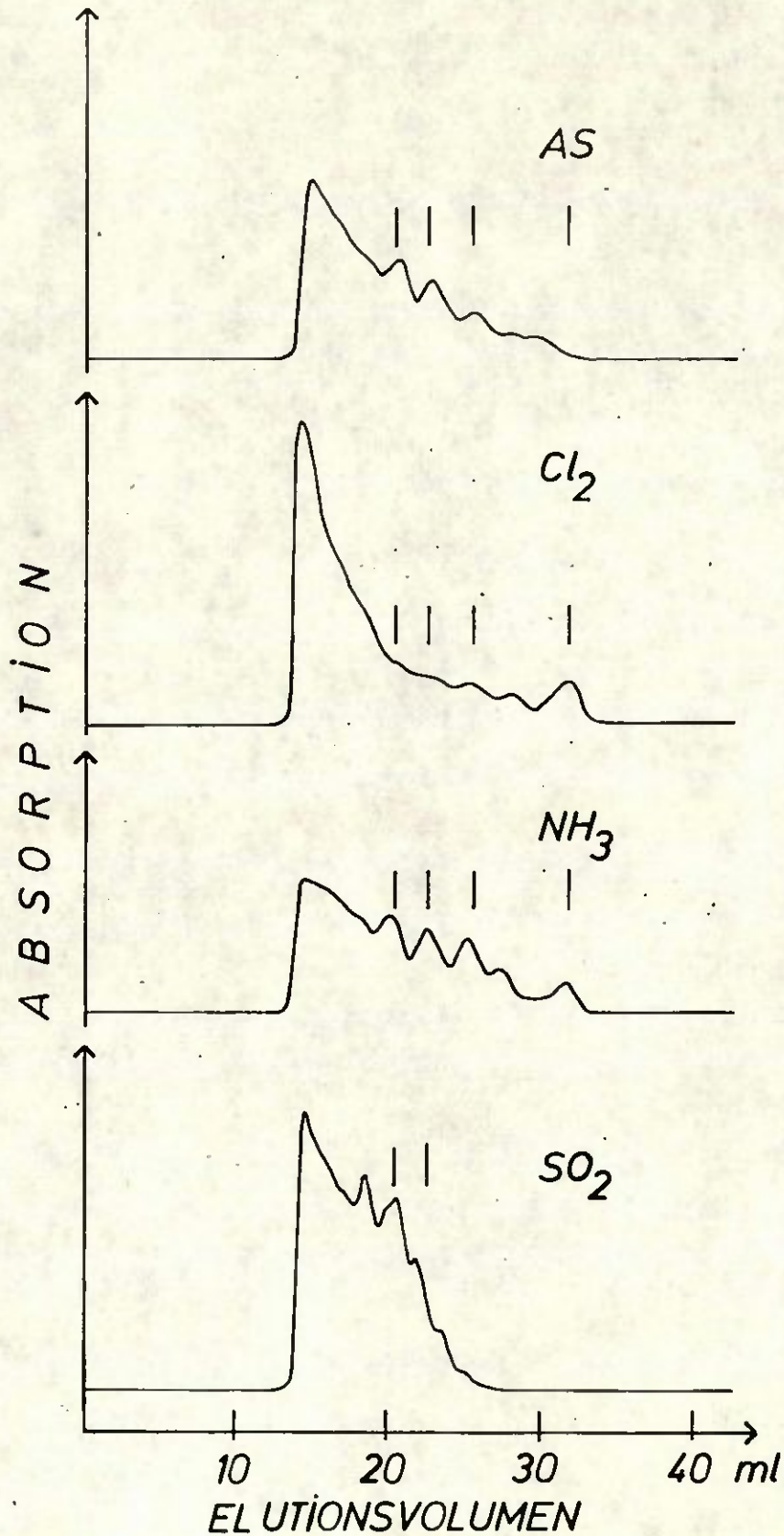


Abb. 5: Fraktionierung der Äthanol-Benzol-Extrakte im System LH20/DMF

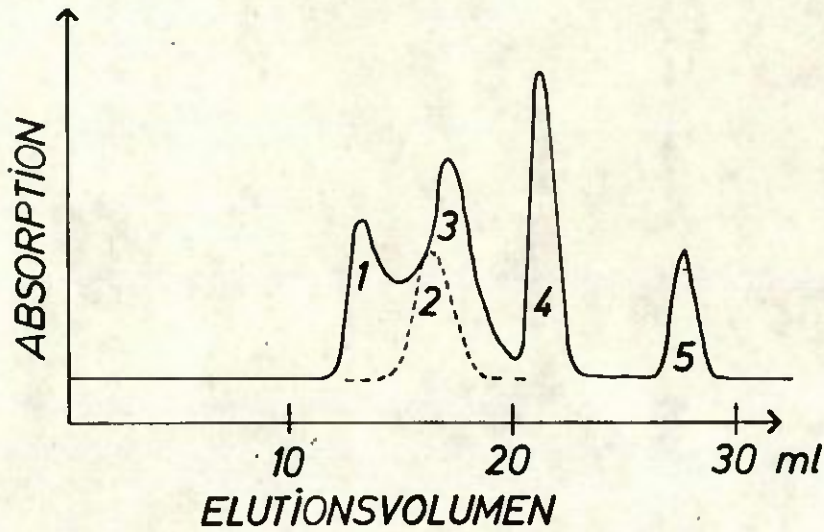


Abb. 6: Eichchromatogramm im System LH20/DMF

1 = Sennosid B	(MG = 862,72, log MG = 2,94)
2 = Triton-X-100	(MG = 650,00, log MG = 2,81)
3 = Quercitrin	(MG = 482,42, log MG = 2,68)
4 = Coniferylalkohol	(MG = 180,21, log MG = 2,26)
5 = Pyridin	(MG = 79,10, log MG = 1,90)

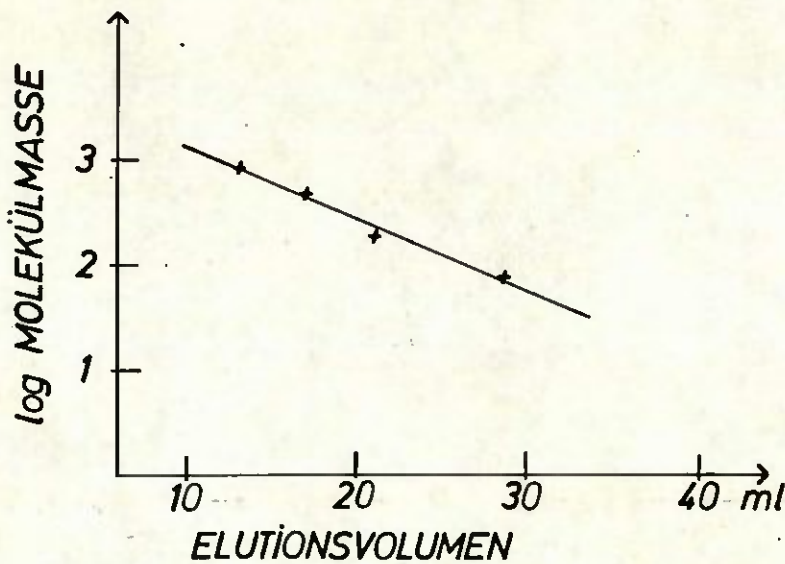


Abb. 7: Eichkurve im System LH20/DMF

## 7. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Feststellung von strukturellen Veränderungen durch die Einwirkung der Gase wurden die Proben auch im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von den Fichtenholzstäben aus den 10- und 30%igen Gasatmosphären wurden mehrere Abschnitte entnommen und für die elektronenmikroskopische Beobachtung vorbereitet.

Es wurden kleine Klötzchen (ca.  $2 \times 2$  bis  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , ca. 5 mm hoch) mit der Rasierklinge zugeschnitten und sowohl mit der Querschnittsfläche als auch mit einer Längsschnittfläche, meist etwa tangentialer Richtung, nach oben auf den Objekteller mit Leitsilber montiert. Bei den belasteten Proben war die Lage der Teflonstäbe markiert, so daß die Druckfläche in die zu beobachtenden Klötzchen gelegt werden konnte.

Mit Ausnahme der mit Chlor behandelten Proben verflüchtigte sich das eventuell noch im Holz vorhandene Restgas sehr rasch im Vakuum der Sputteranlage. Beim Chlor mußten die zugeschnittenen Klötzchen mehrere Tage über KOH-Plätzchen und Natriumthiosulfat gelagert werden, ehe Chlor- und HCl-Geruch verschwunden waren. Nach dem Besputtern mit Gold wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (MSM 3, ISI) beobachtet und photographiert.

Die Behandlung mit den drei Gasen hat zu deutlichen Veränderungen in der Zellwandstruktur des Holzes geführt, wobei diese besonders im Spätholz zutage treten. Bisher konnten allerdings bei den unbelasteten Proben keine spezifischen Veränderungen in bezug auf die Gasart beobachtet werden. Eine Abhängigkeit von der Gaskonzentration ist andeutungsweise sichtbar.

Alle drei Gase bewirken eine Aufweitung der Zellwände, die im Spätholz an der Jahrringgrenze bis zum fast vollständigen Ver-

schwinden der Lumina führen kann (Abb. 11 u. 12). Gleichzeitig ist eine Auflockerung der Wandstruktur zu beobachten, die z. T. nur im Mittelschichtbereich (Abb. 8, 9 u. 10), z. T. aber auch innerhalb der gesamten Zellwand sichtbar ist (Abb. 11, 12 u. 13). Die bisherigen Beobachtungen lassen erkennen, daß diese Veränderungen der Zellwände besonders stark bei den mit Chlor behandelten Holzproben auftreten (Abb. 12 u. 13).

Von den belasteten Proben wurden bisher nur die aus der Ammoniak- und Chlorbehandlung untersucht. Nur in unmittelbarer Nähe der Auflagefläche der eingespannten Teflonstäbe (Druckzone) konnten Deformationen der Zellwände beobachtet werden. Auf der Zugseite waren keine mechanisch bedingten Veränderungen zu erkennen.

Bei den mit Ammoniak behandelten Proben sind die Zellumina deformiert, wobei man den Eindruck hat, daß sich die Zellwände plastisch verformt haben (Abb. 14). Risse in den Wänden oder Brüche treten in verhältnismäßig geringem Umfang auf. Dagegen scheint die Chlorbehandlung zu einer Versprödung der Zellwände geführt zu haben, denn in der Belastungszone zerbrechen die Zellwände und in den darauffolgenden Zellreihen werden noch Brüche und Risse beobachtet (Abb. 15).

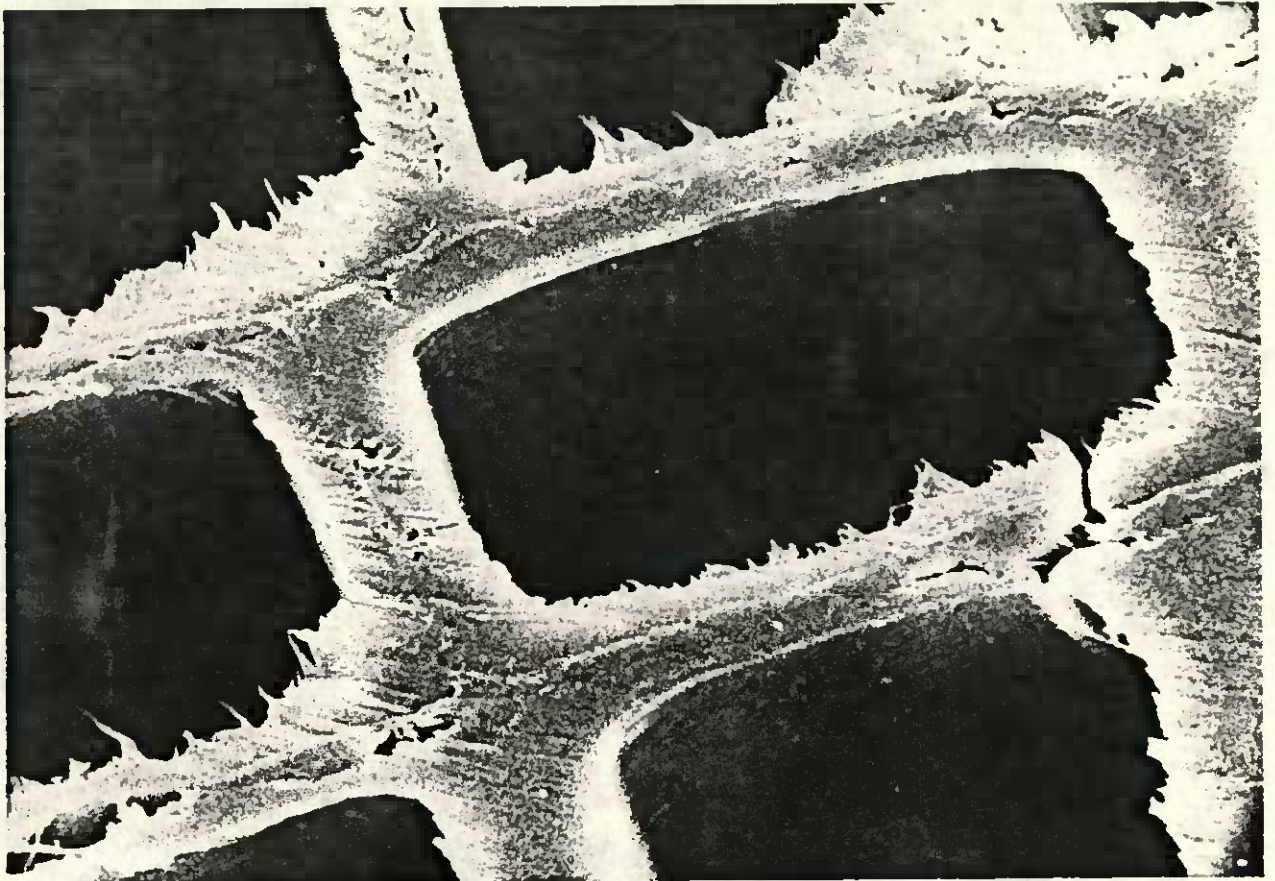


Abb. 8 Fichtenholz, behandelt mit 10 % Schwefeldioxid,  
rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; 2800-fach

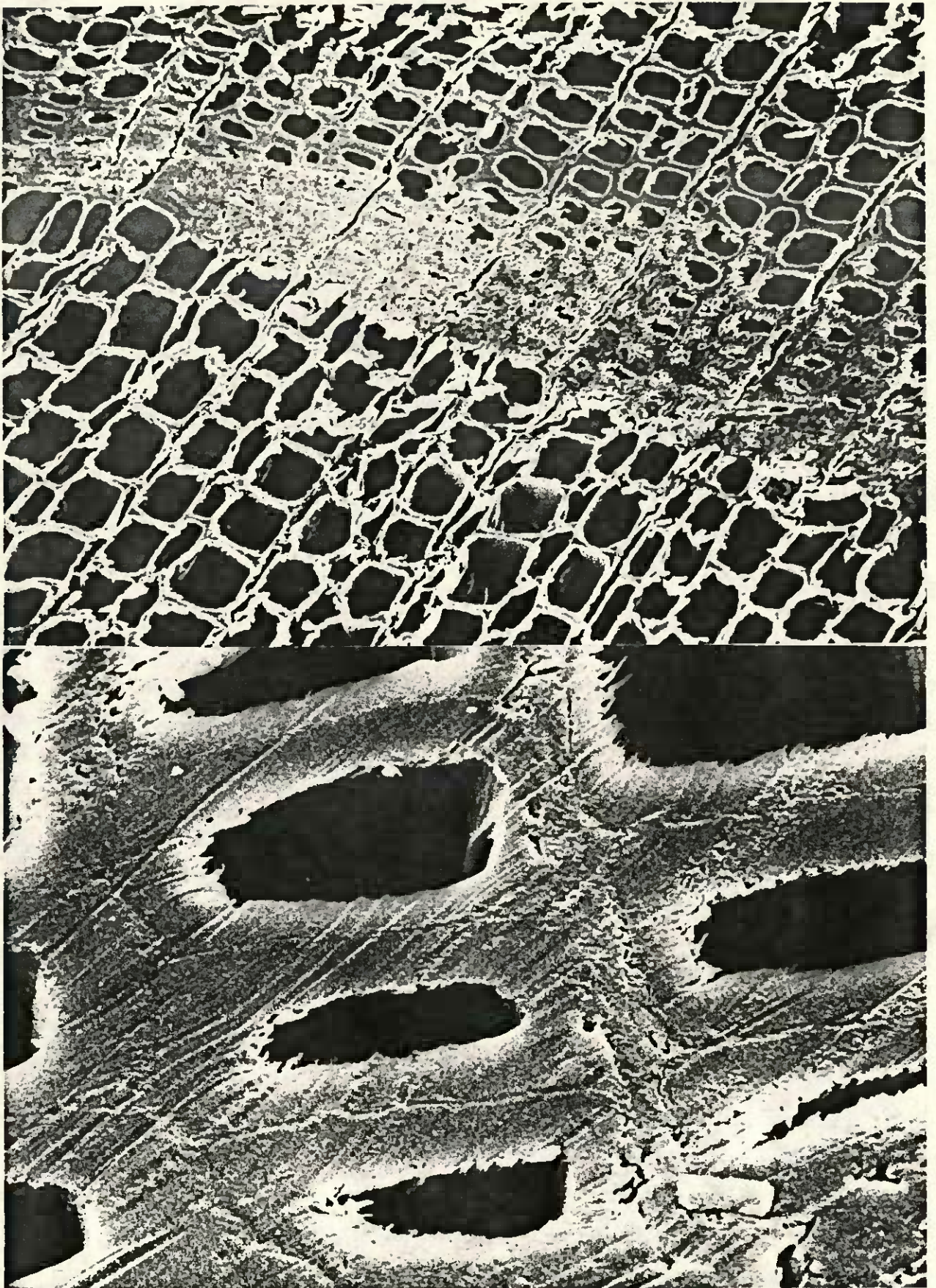


Abb. 9 Fichtenholz, behandelt mit 30 % Schwefeldioxid,  
rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen; 280-fach  
(oben), 2800-fach (unten)

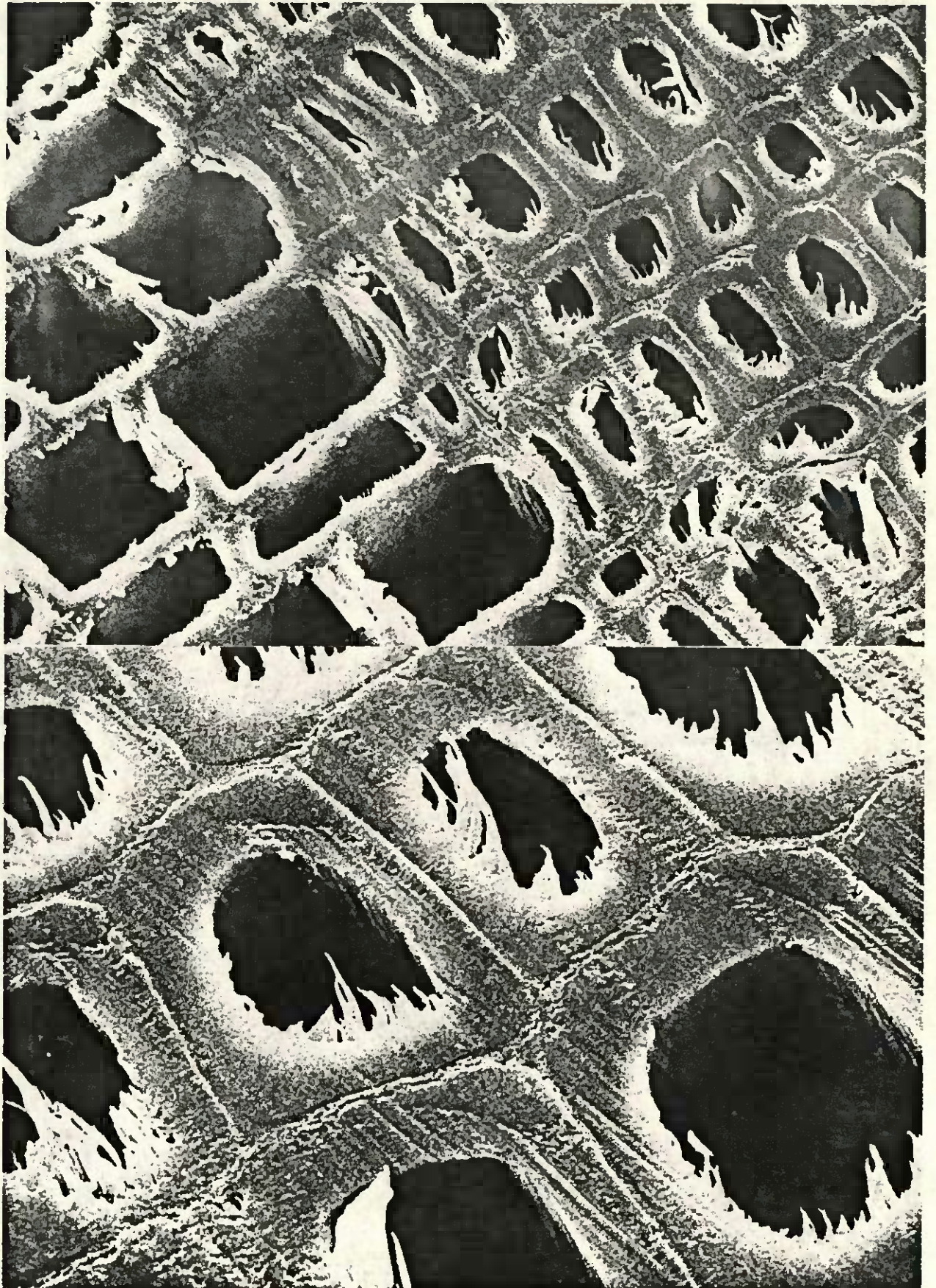


Abb.10 Fichtenholz, behandelt mit 10 % Ammoniak, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, 1000-fach (oben), 3000-fach (unten)

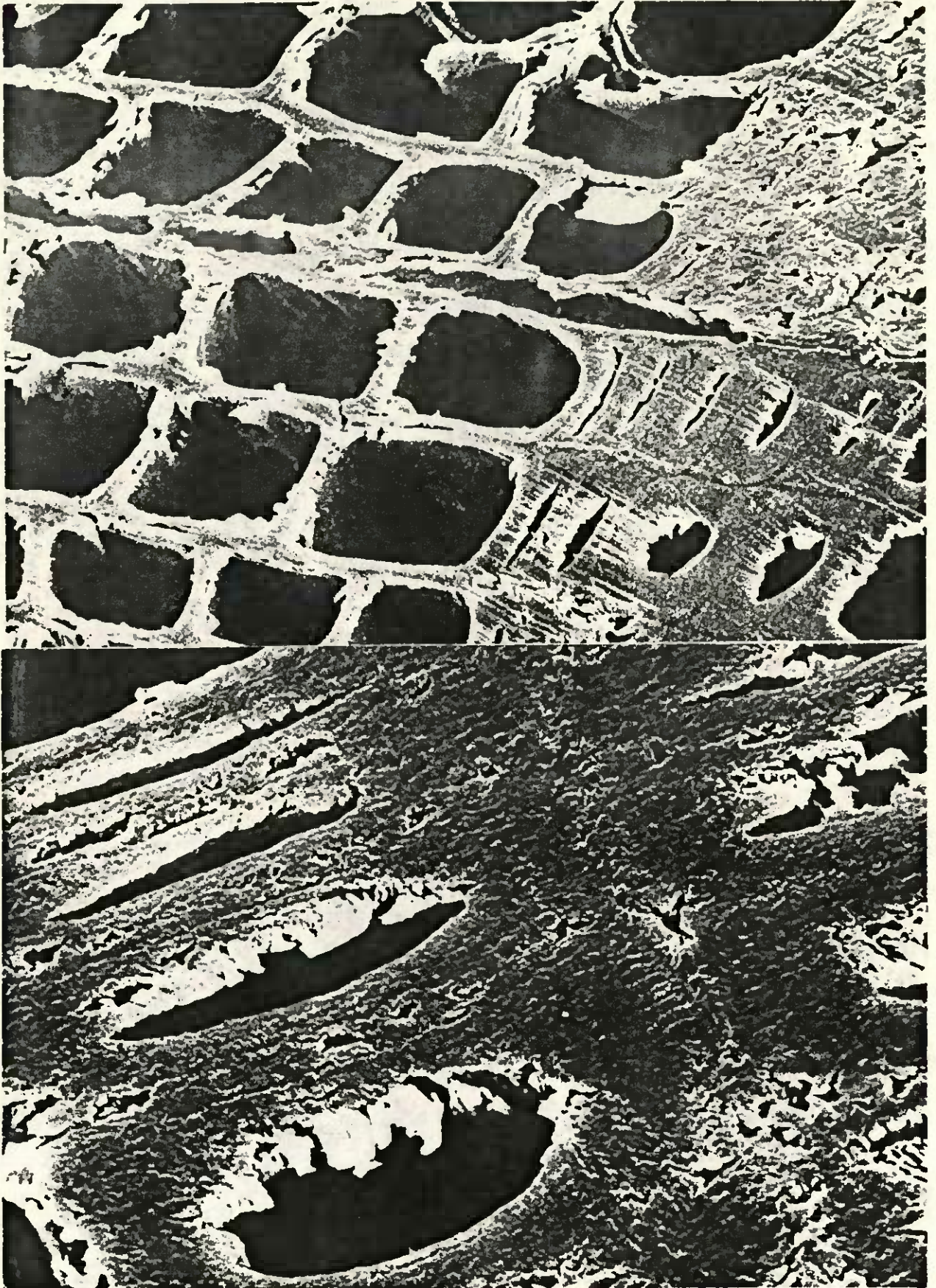


Abb.11 Fichtenholz, behandelt mit 30 % Ammoniak, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, 1000-fach (oben), 3000-fach (unten)

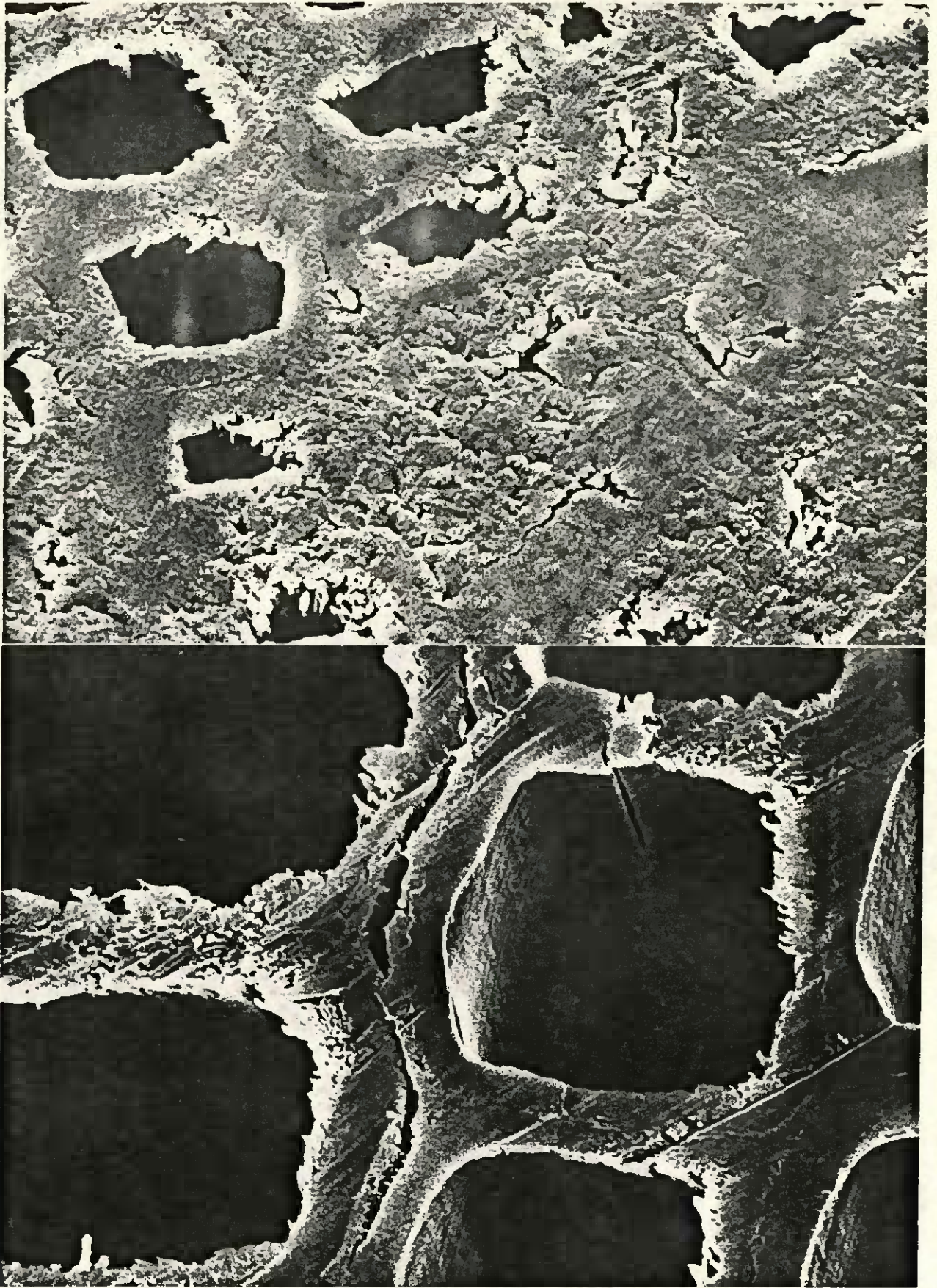


Abb.12 Fichtenholz, behandelt mit 10 % Chlor, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, 1500-fach (oben), 3000-fach (unten)



Abb.13 Fichtenholz, behandelt mit 30 % Chlor, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, 1500-fach (oben), 4500-fach (unten)

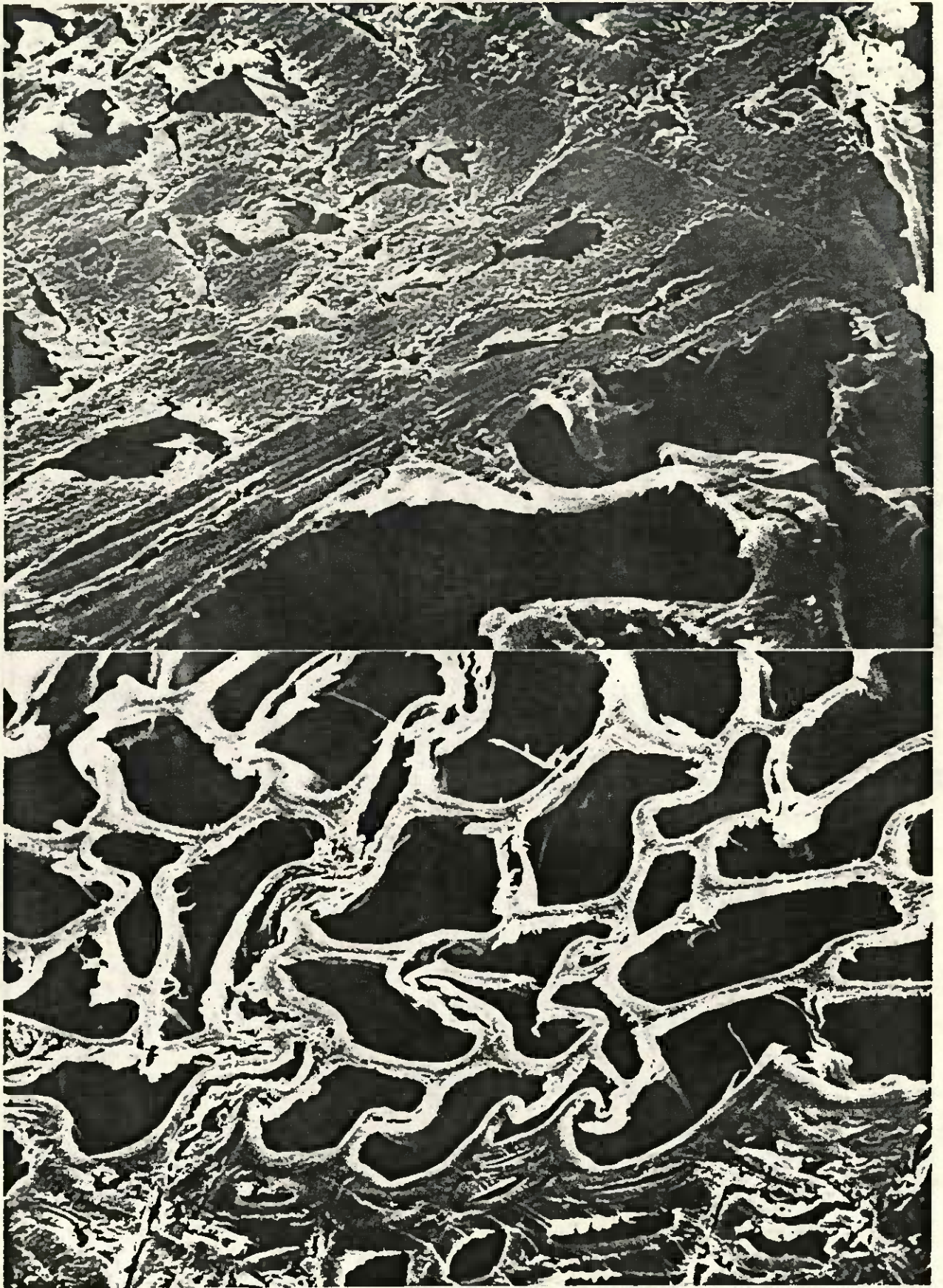


Abb.14 Fichtenholz, während der Ammoniak-Behandlung belastet, Druckbereich, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, 10 % Ammoniak, 3000-fach (oben), 30 % Ammoniak, 1000-fach (unten)



Abb.15 Fichtenholz, während der Chlor-Behandlung belastet, Druckbereich, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen; 10 % Chlor, 1500-fach (oben), 30 % Chlor, 1000-fach (unten)

Literatur

CONNORS, W.J., LORENZ, L.F., KIRK, F.K., 1978:  
Chromatographic separation of lignin models by molecular  
weight using Sephadex LH-20  
Holzforschung 32, 106-108

CYRON, G., 1977:  
Sachverständiger für Holzbau - mündliche Mitteilung

DEUTSCHE NORMEN, DIN 51.854  
Bestimmung des Ammoniakgehaltes

FAIX, O., BESOLD, G., 1978:  
Herstellung und Charakterisierung von Dehydrierungspoly-  
merisaten von p-Hydroxy-Zimtalkoholen (DHP's) unter besonderer  
Berücksichtigung von reinen 4-Hydroxy-Phenyl-(H), Guajacyl (G)  
und Syringyl-(S-)propan-Polymerisaten  
1. Mitteilung: Elementaranalyse und Bestimmung der funktionel-  
len Gruppen  
Holzforschung 32, 1-7

FENGEL, D., 1966:  
Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichten-  
holz  
Holz als Roh- und Werkstoff 24, 1-14

FENGEL, D., WEGENER, G., HEIZMANN A., PRZYKLENK, M., 1978:  
Trifluoressigsäure zur schnellen und schonenden Hydrolyse  
von Cellulose und anderen Polysacchariden  
Holzforschung 31, 65-71

HOFMANN, K.P., ZUNDEL, G., 1971:  
Quantitative spectroscopy-reproducible production of thin  
layers on supports from solutions  
Review of Scientific Instruments 42, 1727

MILLS, A.R., TIMELL, T.E., 1963:  
Three Hemicelluloses from the wood of Engelmann Spruce  
(Picea engelmanni)  
Can. J. Chem. 41, 1389-1395

TAPPI, 1975: Standard T 207 os-75  
Water Solubles in Wood and Pulp

VDI 2462 Blatt 1  
Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; Jod-Thiosulfat-Verfahren  
VDI 3488-Blatt 2  
Messen der Chlorkonzentration; Bromid-Jodid-Verfahren

VIEBÖCK, F., SCHWAPPACH, A., 1930:  
Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und  
Äthoxylgruppen  
Ber. 63, 2818-2823

AIF-Gliederung zur Kurzbeschreibung von Forschungsvorhaben

1. Thema:

Systematische Untersuchung der Wirkung gasförmiger, aggressiver Chemikalien auf Holz im Hinblick auf Schäden an tragenden Bauteilen in Fabrik- und Lagerhallen

2. Ausgangssituation:

Bei tragenden Holzkonstruktionen in Fabrik- und Lagerhallen, in denen aggressive, gasförmige Chemikalien frei werden, treten bei Langzeiteinwirkung Schäden am Holz auf, die bis zum Bruch führen können. Bisher fehlen mit-einander vergleichbare Untersuchungsergebnisse für die verschiedenartigsten chemischen Einwirkungen auf Holz und seine für die Festigkeit verantwortlichen Komponenten.

3a. Forschungsziel:

Systematische Untersuchung der chemischen und strukturellen Veränderung des Holzes unter Einfluß verschiedenartiger, aggressiver Gase, wobei die für die Praxis relevanten Parameter zu berücksichtigen sind. Aufstellung eines Schemas über die Wirkung der aggressiven Stoffe auf Holz. Untersuchung von Holzproben aus geschädigten Hallen und Einordnung der Ergebnisse in das Schema.

3b. Forschungsergebnis:

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß durch Behandlung mit Chlor die stärksten Veränderungen im Fichtenholz bewirkt werden. Aus den Methoxylgehalten, Infrarotspektren und Gelfiltrationskurven kann man schließen, daß während der Behandlung mit Chlor- und Ammoniakgas ein oxidativer Abbau, besonders der aromatischen Bestandteile, erfolgt. Einige niedrige Zuckerwerte der hydrolysierten Kaltwasser-Extrakte können nur mit dem Abbau von Zuckermolekülen erklärt werden. Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen von mit Chlor, Schwefeldioxid und Ammoniak behandelten Proben zeigen unterschiedliche Aufquellungen der Zellwände besonders im Spätholzbereich. Bei belasteten Proben sind nur im unmittelbaren Druckbereich Deformationen der Tracheiden zu erkennen.

4. Anwendung der Ergebnisse:

Einordnung von Schadensfällen in das aufzustellende Schema (s.3.).  
Prüfung der Einsatzfähigkeit von Holzkonstruktionen für Hallen mit bestimmten Fabrikationsprozessen bzw. Lagergut. Beurteilung der Dauerhaftigkeit des Holzes in bereits bestehenden Hallen. Überlegungen und Vorarbeiten zum Einsatz von Schutzmitteln.

5. Mittel, Wege, Verfahren:

Begasung von Fichtenholzproben mit aggressiven Chemikalien unter verschiedenen Bedingungen. Untersuchung der behandelten Proben durch: REM-Beobachtung, Extraktionen (Lösungsmittel, Wasser, Alkali), holzanalytische Standardverfahren und modifizierte Verfahren, chromatographische Methoden, Elementaranalysen (Cl, S, N), UV- und IR-Spektroskopie.

6. Einschränkende Faktoren:

Anzahl der zu verwendenden, aggressiven Chemikalien; Behandlungsdauer; Chemikalienkonzentration beim Versuch im Vergleich zur Praxis.

7. Umgebungs- und Randbedingungen:

Begasung der Holzproben in feuchter Atmosphäre.

8. Beeinflussende Größen:

Verschiedenartige, aggressive Chemikalien ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , Formaldehyd); Einwirkungsdauer; Temperatur; Belastung.

9. Beeinflusste Größen:

Fichtenholzproben

10. Weitere notwendige Größen:

entfällt

11. Einordnung in AIF-Matrix:

Das Forschungsvorhaben fällt in die Sachbereiche:

- Urprodukte - Pflanzliche Produkte
- Fertigung - Verarbeitung
- Anwendung - Gebrauchseigenschaften

und dient den Bedarfsbereichen:

- Gruppe/Gesellschaft - Sicherheit
- Gewerbliche Wirtschaft - Stoffverbesserung
- Leistungserhöhung

Kurzbezeichnung der Einordnung:

A3/R5

C5/Q6

D2/R8

12. Schlagworte:

Holz-Bauteile; Fichtenholz; aggressive Chemikalien; analytische Methoden; Spektroskopie; Elektronenmikroskopie.

13. Bibliographische Daten:

13.1. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V. (DGfH)  
Prannerstr.9, 8000 München 2

13.2. Institut für Holzforschung der Universität München,  
Winzererstr.45, 8000 München 40

13.2.1. Prof.Dr.Horst Schulz

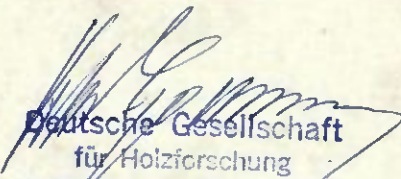
13.2.2. Prof.Dr.Dietrich Fengel

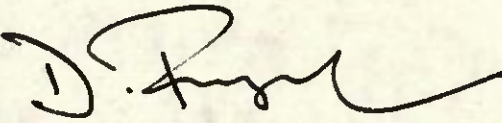
13.3.1. 1.Januar 1979

13.3.2. 31.Dezember 1981

13.3.3. 1.Januar - 31.Dezember 1979

13.3.4. 20.Februar 1980

  
Deutsche Gesellschaft  
für Holzforschung  
8 München 2, Prannerstr. 9

  
(Prof.Dr.D.Fengel)