

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 237—240

Aufsatzteil

10. Dezember 1918

## Zur Kenntnis der Huminsäuren.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 10./10. 1918.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildeten Bemühungen, die in der Natur weitverbreiteten Huminsäuren durch chemische Eingriffe so zu verändern, daß sie in Form ihrer Alkalisalze als Seifenersatz Verwendung finden könnten. Diese Versuche haben nicht zum Ziele geführt. Bei der vorgenommenen näheren Prüfung der Huminsäuren wurden jedoch Ergebnisse erhalten, welche zur Kennzeichnung dieser Säuren beitragen können.

Die Huminsäuren finden sich hauptsächlich in der Ackerkrume, in Moorböden, im Torf, in der Braunkohle und in verfaultem Holz. Sie sind braun bis schwarz gefärbt und enthalten 55—65% Kohlenstoff, 3,7—4,6% Wasserstoff, bis zu 4% Stickstoff, im übrigen Sauerstoff und wenig Schwefel. Vielfach ist die Frage erörtert worden, ob die Huminsäuren eine Carboxylgruppe enthalten und demgemäß als wahre Säuren anzusehen sind, oder ob die Rötung des Lackmuspapieres sowie das beobachtete Angreifen von Carbonaten nur durch die Kolloidnatur der Säuren bedingt wird. Letztere Ansicht ist besonders durch van Bemmelen sowie durch Baumann und Gully vertreten worden.

Hiernach sollen Huminstoffe befähigt sein, die basischen oder positiven Ionen von Salzen zu adsorbieren, so daß die negativen Ionen frei werden und auf Lackmus wirken. Für das Vorliegen carboxylhaltiger Säuren haben sich namentlich Rindell und Odén ausgesprochen. Ihre Ansicht wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt.

Ein Teil des Sauerstoffs ist in den Huminsäuren, nach Roger und Vulguin<sup>1)</sup>, in Form alkoholischer Hydroxylgruppen vorhanden, was aus der Acetylierbarkeit mittels Essigsäureanhydrid geschlossen wird.

Für die jetzigen Versuche dienten als Ausgangsmaterial Huminsäuren, die aus einer dem Casseler Braun ähnlichen, größtenteils alkalilöslichen schlesischen Braunkohle in einer Ausbeute von 65% gewonnen waren. Sie enthielten 2,1% N, 0,37% S und 7,6% Aschenbestandteile. Ihre Alkalisalze hatten ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der in ranzigen Fetten und geblasenen Ölen vorkommenden „oxydierten Fettsäuren“ dunkle Farbe und geringes Schaumvermögen. Aus Oxyfettsäuren läßt sich nun bekanntlich die Oxygruppe durch Einwirkung von Schwefelsäure und Spaltung der zunächst entstehenden Schwefelsäureverbindung mit Wasserdampf herausnehmen unter Bildung von ungesättigten Fettsäuren. Diese Reaktion wurde auf die Huminsäuren übertragen: 2 g der Säuren wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure übergossen (wobei Selbst-erwärmung eintrat) und über Nacht stehen gelassen. Eine zweite Probe wurde zunächst ebenso behandelt, dann aber noch zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser zur Reaktionsmasse fielen braunschwarze Stoffe aus, und zwar bei beiden Proben in einer Ausbeute von etwa 70% mit 1,5% Schwefel. Sie spalteten beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf Schwefelsäure ab; es gelang aber nicht, für den ins Auge gefaßten Zweck brauchbare Produkte zu erhalten. Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf die Huminsäuren (2 Stunden bei 100°) betrug die Ausbeute nur 43%, der Schwefelgehalt 2,6%).

Weiterhin wurde geprüft, ob etwa die Huminsäuren durch Oxydationsmittel wie Permanganat, schmelzendes Alkali oder Salpetersäure aufgeheilt werden könnten. Permanganat wird von einer alkalischen Lösung der Säuren lebhaft reduziert, die nach der Einwirkung ausgefällten Säuren waren jedoch noch ebenso dunkel wie zuvor. Durch schmelzendes Kali (Temperatur 250°) wurde ein beträchtlicher Teil der Säuren in wasserlösliche Spaltungsprodukte übergeführt, die zurückgewonnenen unlöslichen Säuren waren dunkel.

Die Einwirkung der Salpetersäure erfolgte folgendermaßen: 2 g Huminsäure wurden unter Wasserkühlung allmählich in 10 ccm 70% ige Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) eingetragen. Auf Wasser-

zusatz schieden sich 1,05 g entsprechend 53% braune Stoffe ab, die in Alkali leicht löslich waren. Die Lösung schäumte etwas beim Schütteln, war aber für eine Verwendung als Seifenersatz nicht hell genug.

Nähere Prüfung ergab, daß eine cyclische Nitroverbindung mit 2,9% Stickstoff vorlag; bei Verwendung rauchender Salpetersäure (1,52) wurde eine Dinitrohuminsäure mit 4,3% Stickstoff erhalten, die offenbar mit einer von Albert und Malkomesius<sup>2)</sup> gewonnenen Verbindung identisch war.

Die mit Schwefel- und Salpetersäure erhaltenen Produkte hatten in vielen Punkten Ähnlichkeit mit den analog aus Braun- und Steinkohle vom Vf. erhaltenen Körpern<sup>3)</sup>. Mit Schwefelsäure sind aus beiden Kohlenarten Oxoniumverbindungen gewonnen worden, welche durch alkoholische Natronlauge nicht zersetzt wurden, dagegen beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure Schwefelsäure abspalteten. Das gleiche Verhalten zeigten die Huminsäureverbindungen, sie lösten sich aber, im Gegensatz zu den Kohlenverbindungen, infolge ihres Carboxylgehaltes in alkalischen Flüssigkeiten auf.

Rauchende Salpetersäure bildete mit Braun- und Steinkohle cyclische Dinitroverbindungen mit 4—5% Stickstoff. Das entsprechend gewonnene Nitrierungsprodukt der Huminsäuren ist ebenso wie Nitrokohle unlöslich in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Aceton, Dichlorhydrin, Pyridin und in Alkalien. Letztere bilden wasserlösliche Salze von Isonitrokörpern, die durch Mineralsäuren unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt werden. Die Nitrohuminsäuren vermögen in gleicher Weise wie Nitrokohle Brom sowie Schwefelsäure zu addieren und mit Eisenchlorid oder Quecksilberbromid Doppelverbindungen einzugehen.

Nun enthalten die Kohlen als Hauptbestandteil polycyclische Sauerstoffverbindungen, deren Sauerstoff sich in Brückenbindung vorfindet<sup>4)</sup>. Man wird daher angesichts der geschilderten Verhältnisse annehmen können, daß die Huminsäuren ähnlich gebaute Kerne aufweisen. Weitergehende Schlüsse lassen sich aus dem Umstande ableiten, daß den natürlichen Huminsäuren im Verhalten sehr nahekommende Säuren künstlich aus Kohlenhydraten durch Behandeln mit Salzsäure herstellbar sind. Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von Wasser. Neben Huminsäuren entsteht aus Pentosen Furfurol, aus Hexosen Lävulinsäure. Letztere ist aber nur ein sekundäres Spaltungsprodukt; primär entsteht Oxymethylfurfurol. Von diesem entgeht offenbar ein Teil der Lävulinsäurespaltung und wandelt sich, unter Zusammenschluß mehrerer Moleküle, in Huminsäure um. Zugunsten der Auffassung, daß die Huminsäuren einen Furankern enthalten, wird von Chardet<sup>5)</sup> angeführt, daß sich bei der trockenen Destillation der Säuren Furanderivate (Furfurol, Furan usw.) neben Essigsäure, Ketonen und phenolartigen Stoffen bilden.

Aus Zucker und Salzsäure erhält man naturgemäß stickstofffreie Huminsäuren, wohingegen die natürlichen Säuren stets etwas Stickstoff aufweisen. Man gelangt aber auch synthetisch zu stickstoffhaltigen Huminsäuren, wenn man nach M. L. Roxas<sup>6)</sup> Salzsäure auf Kohlenhydrate bei gleichzeitiger Gegenwart von Amidosäuren einwirken läßt. Die natürlichen Huminsäuren sind ein Gemenge stickstofffreier mit stickstoffhaltigen Säuren.

Die Ermittlung der Konstitution der natürlichen Huminsäuren ist von Bedeutung für die Beurteilung der Vorgänge bei der Kohlenbildung und für die Erkenntnis des chemischen Aufbaues der Kohle; denn die Huminsäure ist ein Mittelglied zwischen Cellulose und Kohle.

Hierfür sprechen einerseits geologische Gründe, das Vorkommen der Huminsäuren im Torf und in der Braunkohle, andererseits die oben von mir mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten der mit Schwefelsäure und Salpetersäure aus Huminsäuren erhaltenen Produkte, wonach die Huminsäuren den gleichen Kern wie Braun- und Steinkohle enthalten. Bei der Inkohlung wird zunächst die

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 70, 509—515 [1904].

<sup>2)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 42, 437 [1918]; Braunkohle 17, 245 [1918].

<sup>3)</sup> Vgl. Marcusson, Chem.-Ztg. 42, 438 [1918].

<sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, II, 1001.

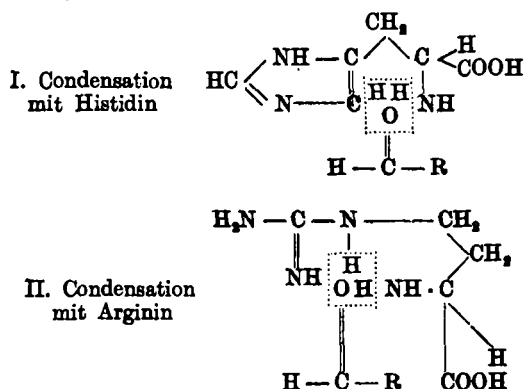
<sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. 1917, I, 972.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 147, 1404—1406 [1908].

Cellulose hydrolytisch gespalten, die Spaltungsprodukte bilden unter Wasserabgabe und Polymerisation oder Kondensation Huminsäure. Letztere geht unter Verlust von Kohlensäure und Wasser in Kohle über.

In einer früheren Abhandlung über „Erdöl und Steinkohle“ ist von mir nachgewiesen, daß die Steinkohle neben Mineralstoffen, geringen Mengen von Stickstoffverbindungen, Alkoholen, Säuren und Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil zwei Arten von polycyclischen gesättigten Sauerstoffverbindungen enthält, deren Sauerstoff sich in Brückenbindung vorfindet: einerseits aus Harz-, Fett- und Wachsstoffen des Urmaterials stammende asphaltartige Stoffe (Carboide), andererseits aus der Cellulose stammende Produkte; diese wurden als polymerisierte (verharzte) Furanerivate angesprochen, ohne daß hierfür schon ein vollgültiger Beweis erbracht wurde. Durch vorliegende Untersuchung wird die damalige Annahme bestätigt. Die Furanverbindungen der Kohle sind es, welche bei der trockenen Destillation Phenole liefern, die Carboide sind zur Phenolbildung nicht befähigt.

Es bleibt noch übrig, auf die stickstoffhaltigen Huminsäuren einzugehen. Sie entstehen synthetisch, wie bereits angegeben, durch Einwirkung von Salzsäure auf Kohlenhydrate bei Gegenwart von Amidosäuren. Dabei bildet sich aus dem Kohlenhydrat intermediär ein Aldehyd der Furanreihe. Der Sauerstoff der Aldehydgruppe tritt mit Amidwasserstoff oder anderen labilen Wasserstoffatomen unter Wasserbildung aus. Die Umsetzung verläuft nach  $R \cdot x \cdot a \cdot s^7$  in zwei Richtungen, je nach Art der verwendeten Amidosäure: entweder es entsteht ein neuer Ring (hydrierter Pyridinring), so z. B. bei Anwendung von Histidin (Formel I), oder der Stickstoff verbleibt zum Teil in offener Kette, z. B. bei Vorliegen von Arginin (Formel II).



R bezeichnet in den Formeln den Furankern.

Die gewonnenen Produkte sind nach Maillard<sup>8</sup>) identisch mit den stickstoffhaltigen natürlichen Huminsäuren.

Bei den erörterten nahen Beziehungen zwischen Huminsäuren und Kohle wird man schließen müssen, daß aus Huminsäuren nicht nur die sauerstoffhaltigen Bestandteile der Steinkohle, sondern auch die stickstoffhaltigen Anteile entstanden sind. Diese werden daher zum Teil einen (hydrierten) Pyridinring enthalten, der vielleicht noch mit einem Furankern verbunden ist, teils werden sie eine Amid- oder Imidgruppe in offener Kette aufweisen.

Erstere Verbindungen liefern bei der trockenen Destillation der Steinkohle Pyridinbasen, letztere Ammoniak, die beide auch beim Erhitzen von natürlichen Huminsäuren entstehen.

[A. 159.]

## Über neuere Zementforschung.

Von Dozent Dr. K. ENDELL, Berlin.

Vortrag (mit Lichtbildern), gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28. 9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie.

(Schluß v. S. 234.)

Das ternäre System erwies sich als reichlich kompliziert. Das Gleichgewichtsdiagramm, das die Stabilitätsbeziehungen der Komponenten und Verbindungen bei Atmosphärendruck darstellt, ist in Fig. 1 (s. S. 239) dargestellt.

Die Feldergrenzen wurden durch ständige Anwendung der Phasenregel festgelegt. In dieses Diagramm sind die Gebiete der Zemente und Hochofenschlacken (Tabelle 1, S. 233) eingetragen.

<sup>7</sup>) Chem. Zentralbl. 1917, I, 972.

<sup>8</sup>) Eben daselbst.

Dieses Konzentrationsdreieck stellt die Projektion einer Schmelzfläche dar. Errichtet man in möglichst vielen Punkten dieses Grunddreiecks die dazu gehörenden Schmelztemperaturen als Ordinaten, so erhält man ein Raummodell, an dem man die Schmelztemperaturen jeder beliebigen Mischung von Kalk, Tonerde und Kieselsäure ablesen kann. Umwandlungen in festen kristallisierten Gemischen kommen in einem Gipsmodell freilich nicht zur Darstellung.

Das Konzentrationstemperaturmodell des ternären Systems hat im allgemeinen das Aussehen eines Gebirges; Berggipfel sind die Schmelzpunkte der Komponenten oder der bei ihrem Schmelzpunkt stabilen Verbindungen. Der kontinuierliche Abfall auf beiden Seiten eines jeden Berges stellt die Schmelztemperaturen einer stabilen Komponente oder Verbindung im ternären System dar. Die Täler zwischen den Bergen entsprechen den Grenzkurven; die Punkte, an denen die Flüsse der Täler sich vereinigen, sind eutektische Punkte.

Aus der Neigung der Schmelzflächen im Raum kann man die Krystallisationsfolge beim Abkühlen oder Erhitzen ablesen, falls ein Gleichgewichtszustand eintritt. Unter dieser Voraussetzung würde eine Schmelze, die in das Feld der Portlandzementklinker fällt, im wesentlichen als Gemisch folgender Verbindungen erstarren:

$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , mit etwas  $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ , und möglicherweise etwas freiem  $\text{CaO}$ . Das Endprodukt der Krystallisation wird durch kleine Unterschiede im Kalkgehalt stark beeinflusst.

Erhitzt man umgekehrt eine in das Zementfeld fallende Mischung der Oxyde Kalk, Tonerde und Kieselsäure, so kann sich bei genügender Steigerung der Temperatur und entsprechender Zeit die aus dem Modell zu folgernde Gruppierung einstellen. Wird dagegen das Gleichgewicht nicht erreicht, was beim Sintern des Zementrohmes wahrscheinlich ist, so lassen sich die möglichen Phasen nicht voraussagen. Auch müßte der Einfluß der natürlichen Beimengungen wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , Alkalien und  $\text{SO}_2$  erforscht werden, welche die Feldergrenzen der reinen Schmelzen stark verschieben können. Hat man doch bereits Anhaltspunkte dafür, daß geringe Zusätze  $\text{FeO}$  oder  $\text{MnO}$  zum Kalkorthosilicat das Zerrieseln verhindern (<sup>17</sup>A<sup>10</sup>).

In Deutschland wurden im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten im Kgl. Mater.-Prüf.-Amt in Lichterfelde von E. Stern<sup>11</sup>) und E. Wetzel<sup>12</sup>), sowie von E. Jäneck<sup>13</sup>) in Hannover zahlreiche Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Portlandzements vorgenommen, die zum Teil die amerikanischen Arbeiten bestätigten. Im Material-Prüfungs-Amt wurden die Gefügebestandteile im auffallenden Licht besonders eingehend geprüft. Diese dort sorgfältig ausgearbeitete Methode, die zwar keine Identifizierung der Klinkerminerale nach optischen Eigenschaften zuläßt, ermöglicht trotzdem die Anwendung verhältnismäßig hoher Vergrößerungen.

Die bisher genannten Forscher haben sämtlich nicht genügend große Schmelzen hergestellt, daß an ihnen mechanische Eigenschaften, also in erster Linie die Druckfestigkeit nach den Normen ermittelt werden konnten. Dagegen stellte im Fabriklaboratorium der Rüdersdorfer Zementfabrik F. Killig<sup>14</sup>) die reinen Kalkaluminat in genügender Menge her und fand die recht hohen Druckfestigkeiten der tonerdereichen Mischungen bestätigt. Seine Beobachtung, daß das Tricalciumaluminat treibt und daher keine Druckfestigkeit besitzt, läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß diese Verbindung im Zement vorkommt. Dies widerspricht wieder den Ansichten der amerikanischen Forscher.

In Zukunft wird es daher nötig sein, stets so große Mengen darzustellen, daß mechanische Eigenschaften ermittelt werden können, wie dies in letzter Zeit in dem Bureau of Standards in Washington auch geschehen zu sein scheint<sup>15</sup>). Erst wenn auch solche Beobachtungen in genügender Menge vorliegen, wird man der Aufklärung der Klinkerkonstitution näher kommen.

### C. Vorgänge beim Abbinden und Erhärten.

Wird der sehr fein gemahlene Klinker mit Wasser vermischt, so bindet er ab und erhärtet sowohl an der Luft wie unter Wasser zu einem steinharten Gebilde.

Die dabei stattfindenden Vorgänge sind durch eingehende mikroskopische Beobachtungen besonders von H. Ambron und seinen Schülern<sup>4,7,8,16</sup>) aufgedeckt worden. Die Präparate waren in folgender Weise hergestellt. Die auf den Objektträger gebrachte Menge des möglichst fein gemahlene Klinkers von etwa 0,0005 g wird mit 2–3 Tropfen Wasser gut zerrührt und sofort mit einem Deckgläschen bedeckt. Die Ränder des Präparates werden mit Paraffin und Eisenlack luftdicht abgeschlossen. Zur Einführung der