

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 289—292

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

28. Juni 1921, Nr. 51

## Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen.

Von Privatdozent Dr. K. G. JONAS-Breslau.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Stuttgart 1921, in der Fachgruppe für organische Chemie.)

(Eingeg. 13.6. 1921.)

Mit wenigen Ausnahmen wird dem Lignin in der Literatur immer wieder aromatischer Charakter zugeschrieben, obwohl sich nirgends ein exakter Beweis für diese Anschauung findet. So kann z. B. das Auftreten geringer Mengen aromatischer Säuren bei der Oxydation der sogenannten Ligninsulfosäuren kaum als Beweis für die aromatische Natur des Lignins angesehen werden, weil die im Holz, meist in Bruchteilen von Prozenten, vorkommenden aromatischen Stoffe beim Sulfitaufschluß des Holzes mit der schwefligen Säure in Reaktion treten und sich, wahrscheinlich in polymerer Form, in den Ablaugen anreichern. Sie fallen dann mit den Lignosulfosäuren aus und bedingen das Entstehen aromatischer Säuren bei der Oxydation. Für die aromatische Natur des „isolierten Lignins“, das durch Behandeln der verholzten pflanzlichen Faser mit hochkonzentrierter Salzsäure gewonnen werden kann, fehlt selbst dieser unzulängliche Beweis.

Auch über die Natur der Huminkörper ist man noch völlig im unklaren. Ich bin der Ansicht, daß Lignin und Humin in ziemlich nahen Beziehungen zueinander stehen, obwohl sich ihre Bildung unter ganz verschiedenen Verhältnissen abspielt. Beide sind wahrscheinlich als kondensierte Furankörper aufzufassen, eine Anschauung, die, soweit es sich um Huminstoffe handelt, auch von verschiedener anderer Seite vertreten wird.

Die Isolierungsmethoden des Lignins beruhen entweder auf einer Hydrolyse der Kohlehydrate der Pflanzenfaser, wobei sich das gegen hydrolysierende Mittel sehr widerstandsfähige Lignin als Rückstand der chemischen Behandlung gewinnen läßt, oder auf einem Lösungsvorgang, bei dem die Kohlehydrate ungelöst bleiben. Bei sämtlichen Methoden wird jedoch das ursprüngliche Lignin der Pflanze mehr oder minder verändert. Am wenigsten verändernd scheint nach meinen Untersuchungen hochkonzentrierte Salzsäure in der Kälte auf Lignin einzuwirken, so daß sich zu seiner Isolierung das von Willstätter und Zechmeister<sup>1)</sup> empfohlene Verfahren zur vollständigen Verzuckerung seiner Begleitstoffe mit hochkonzentrierter Salzsäure am besten eignen dürfte.

Ich bezeichne den nach dieser Arbeitsweise aus verschiedenen Koniferenarten mit völlig gleichen Eigenschaften und Zusammensetzung in einer Ausbeute von 28–30% erhaltenen, in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslichen, amorphen, kakaobraunen Körper mit „Lignin-Willstätter“. Nach meiner Meinung ist dieses „Lignin-Willstätter“, das sich vom ursprünglichen ungefärbten Lignin der Pflanze im wesentlichen wahrscheinlich nur dadurch unterscheidet, daß es die in letzterem vorhandenen Acetylgruppen nicht mehr besitzt, als ein Ketocarbonsäuremethylester aufzufassen. Außerdem dürfte „Lignin-Willstätter“ ebenso wie auch die anderen von mir isolierten Ligninstoffe, die sämtlich mehr oder minder ausgeprägte kolloidale Eigenschaften besitzen, in einer höheren Polymerisationsstufe als das Lignin der Pflanze vorliegen. Seine Dunkelfärbung ist vielleicht durch die Anwesenheit einer im ursprünglichen Lignin nicht vorhandenen Carbonylgruppe bedingt, die sich unter Umlagerung der bei der Abspaltung des Acetyls primär entstehenden Hydroxylgruppe bilden könnte. Im „Lignin-Willstätter“ haben sich mit Sicherheit ätherartig und esterartig gebundene Methoxygruppen nachweisen lassen. Außerdem nehme ich im Ligninkomplex Furanringe an.

Durch Chlorieren läßt sich „Lignin-Willstätter“ unter gleichzeitiger teilweiser Oxydation in ein alkali-, alkohol- und acetunlösliches, hellgelbes Chlorid überführen. Arbeitet man unter guter Kühlung und mit der bei der Empfindlichkeit des Körpers gebotenen Vorsicht, entsteht stets ein und dasselbe Chlorid, während unter den von anderen Autoren<sup>2)</sup> eingehaltenen Versuchsbedingungen Chloride wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. Irgendein Beweis für die aromatische Natur dieses Ligninchlorides, das sich sowohl aus „Lignin-Willstätter“ als auch direkt aus Holz mit gleichen Eigenschaften gewinnen läßt, war nicht zu erbringen.

Wird „Lignin-Willstätter“ mit 1%iger Salzsäure nach dem von König<sup>3)</sup> zur Gewinnung seines „Ortho-Lignins“ beschriebenen Verfahren unter Druck erhitzt, wird es unter gleichzeitiger Verseifung seines esterartig gebundenen Oxyethyls weiter anhydriert. Es entsteht ein von mir mit „Lignin-König“ bezeichneter, fast schwarz gefärbter, ebenfalls völlig unlöslicher, amorpher Körper. „Lignin-König“

besitzt im übrigen anscheinend das unveränderte Kohlenstoffgerüst des „Lignin-Willstätter“ und enthält ebensowenig wie dieses freie Hydroxylgruppen.

Durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig gelingt es, „Lignin-Willstätter“ vollkommen zu entmethylieren. Gleichzeitig mit dieser Entmethylierung muß jedoch das Molekül des Lignins, soweit man davon überhaupt sprechen kann, eine ziemlich weitgehende Veränderung erfahren. Der entstehende tiefschwarze Körper ist in allen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Die in ihm nachweisbaren Hydroxylgruppen dürften mit Rücksicht auf seine Unlöslichkeit in Alkali kaum phenolischer Natur sein. Ich neige zu der Ansicht, daß bei der Entmethylierung des „Lignins-Willstätter“ unter Umlagerung und unter Abspaltung einer Carbonylgruppe ein weiterer Furanring gebildet wird. Im Einklang mit der Abspaltung einer Carbonylgruppe steht auch die Tatsache, daß sich das „entmethylierte Lignin“ im Gegensatz zu „Lignin-Willstätter“ und zu „Lignin-König“ durch Behandeln mit Alkali unter Druck nicht mehr in eine Säure überführen läßt. Ebensowenig läßt es sich durch siedendes Phenol in Lösung bringen, während „Lignin-Willstätter“ und „Lignin-König“ „Phenollignin“ geben.

Die aus „Lignin-König“ darstellbare Säure steht zu diesem in nahem Zusammenhange. Dagegen geht die Bildung einer Säure aus „Lignin-Willstätter“ sichtlich unter Molekülverkleinerung und weitgehender Strukturänderung vor sich. Unter Abspaltung eines größeren Atomkomplexes entsteht eine braungefärbte, amorphe Säure, welche sich mit gleichen Eigenschaften auch direkt aus der Ablauge des mit Alkalien aufgeschlossenen Holzes durch Fällen mit Mineralsäure gewinnen läßt. Diese Ligninsäure kann die von mir im „Lignin-Willstätter“ angenommenen Furanringe nicht mehr enthalten, nachdem ich die Natur ihrer Sauerstoffatome anderweitig aufklären konnte. Bei dieser Sachlage ist die auch experimentell stützbar Annahme verlockend, daß bei der Alkalibehandlung des „Lignin-Willstätter“ unter Druck außer Methylalkohol auch Furfurol abgespalten wird. Während Methylalkohol nachweisbar war, hat sich für das tatsächliche Auftreten von Furfurol noch kein exakter Beweis erbringen lassen. Daß jedoch ein kohlenstoffhaltiger Komplex aus dem „Lignin-Willstätter“ abgespalten wird, hat sich beim Behandeln von „Lignin-Willstätter“ mit siedendem Phenol nachweisen lassen, wobei dieser Komplex in der Tat durch Kondensation mit Phenol bei 10 mm Druck zwischen 230–240° unersetzt siedendes, salbenartig erstarrendes „Phenollignin b“ ergab, während die aus „Lignin-Willstätter“ erhaltene Säure dem nicht destillierbaren, amorphen, braunen „Phenollignin a“ zugrunde liegt.

Der früher angenommene Lösungsvorgang des Lignins der pflanzlichen Faser durch Behandeln mit siedendem Phenol<sup>4)</sup> ist nach meinen Versuchen zweifellos als ein Reaktionsvorgang aufzufassen, bei dem eine Oxyphenylgruppe in den Ligninkomplex eintritt, während gleichzeitig ein anderer Atomkomplex austritt. Phenol wirkt also, ähnlich wie Alkali unter Druck, spaltend auf das Lignin ein, doch mit dem Unterschied, daß es auch selbst mit den Spaltsrücken in Reaktion tritt. Sämtliche Sauerstoffatome des in Alkali und verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslichen „Phenollignins a“ konnten aufgeklärt werden. Ein Sauerstoffatom steht in einer Methoxygruppe, zwei in Hydroxylgruppen, zwei in einer Laktongruppe. „Phenollignin a“ enthält, wie die aus „Lignin-Willstätter“ erhaltene Säure, keine Furanringe mehr. Holz sowohl, wie isoliertes „Lignin-Willstätter“ geben völlig identische „Phenollignine a und b“. Dagegen liefert die Säure in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen als Muttersubstanz des „Phenollignins a“ keine Spur von „Phenollignin b“, sondern ausschließlich „Phenollignin a“.

Über die Konstitution des „Phenollignins a“ läßt sich nur soviel sagen, daß es sich in gewisser Hinsicht vielleicht mit den Phthaleinen vergleichen läßt. Gibt es doch durch Behandeln mit Kalilauge in eine isomere, viel dunkler gefärbte Säure über, aus der sich durch Reduktion eine nahezu farblose Dihydrosäure, sichtlich die Leukoverbindung, gewinnen läßt, die mit Oxydationsmitteln sofort wieder die dunkel gefärbte „Phenollignin a-Säure“ liefert. Ebenso ist die Konstitution des destillierbaren „Phenollignins b“, das zweifellos Phenolearakter besitzt, bisher nicht völlig aufgeklärt.

Bei der Oxydation des „Phenollignins a“ mit Salpetersäure entstand außer Oxal- und Pikrinsäure, deren Auftreten in diesem Falle für die aromatische Natur des Lignins natürlich nicht beweisend sein kann, sich vielmehr aus der Anwesenheit der beim Kochen mit Phenol in dem Ligninkomplex eingeführten Oxyphenylgruppe erklärt.

Für die aromatische Natur des „isolierten Lignins“ hat sich jedenfalls nicht der geringste Beweis erbringen lassen, obwohl Croß und Bevan<sup>5)</sup> schon vor längerer Zeit und kürzlich Klason<sup>6)</sup> bereits Konstitutionsformeln für das Lignin aufgestellt haben, die seinen aroma-

<sup>1)</sup> Ber. 46, 2401 [1913].<sup>2)</sup> Croß u. Bevan, Researches of Cellulose, S. 135 [1895]. Heuser u. Sieber, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 801 [1913].<sup>3)</sup> König u. Rurup, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Verlag Springer, Berlin, 1914.<sup>4)</sup> Hochfelder, Beiträge zur Kenntnis der Ligninsubstanzen. Diss. Techn. Hochschule München, 1915.<sup>5)</sup> C. 1913, II, 246.<sup>6)</sup> Ber. 53, 1864 [1920].

tischen Charakter zum Ausdruck bringen. Abgesehen davon, daß diese Formeln, worauf auch unlängst schon Fuchs<sup>7)</sup> hingewiesen hat, jeder experimentellen Begründung entbehren, halte ich die Aufstellung irgendwelcher Konstitutionsformeln bei dem augenblicklichen Stande der Forschung zum mindesten für verfrüht.

Immerhin bin ich der Ansicht, daß im „isolierten Lignin“ ein bis zum gewissen Grade einheitlicher, als „unverzuckerbare Holzsubstanz“ definierbarer Körper vorliegt, in dessen Molekülkomplex wahrscheinlich Furanringe, aber keine Benzolringe anzunehmen sind. Diese Ansicht läßt sich auch mit dem Entstehungsvorgang des Lignins in der Pflanze gut in Einklang bringen.

Über den Bildungsprozeß des Lignins in der Pflanze hat H. Wislicenus<sup>8)</sup> sehr interessante kolloidchemische Untersuchungen angestellt. Bedauerlicherweise setzt aber auch Wislicenus — unter anderem auf Grund der nicht beweiskräftigen Ihlschen<sup>9)</sup> Veröffentlichungen — den aromatischen Charakter des Lignins voraus, obwohl er das Lignin vom kolloidchemischen Standpunkt aus als „Summe aller aus dem Bildungs- und Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Cellulose niedergeschlagener hochmolekularer kolloidgelöster Stoffe“ definiert.

Ich möchte nun stark bezweifeln, daß der Kambialsaft der Pflanzen, der die Baustoffe der Cellulose und des Lignins liefert, wirklich so beträchtliche Mengen aromatischer Stoffe enthält, daß die angeblich aromatische Natur des Lignins erklärt wäre. Bisher liegen leider keine analytischen Befunde über die chemische Zusammensetzung dieses Kambialsafes vor. Wislicenus hat auf seine Analyse und ebenso auf die des bei der „Adsorptionssynthese“ aus Bildungs- und Kambialsaft erhaltenen Produktes wohl aus dem Grunde verzichtet, weil er sich lediglich von einer kolloidchemischen Bearbeitung des Ligninproblems Erfolg verspricht und die rein chemische für aussichtslos hält.

Nun treten aber bekanntlich aromatische Stoffe im pflanzlichen Organismus, wenn man von einigen wenigen, in diesem Zusammenhang belanglosen Ausnahmen absieht, nur in äußerst geringen, häufig geradezu verschwindenden Mengen auf. Dagegen stehen der Pflanze als erste Assimilationsprodukte lösliche Kohlehydrate in reichem Maße zur Verfügung, aus dem sich in allererster Linie sowohl Cellulose wie Lignin bilden werden. Ich bin deshalb, wie ich an anderer Stelle noch eingehender darlegen werde, der Ansicht, daß die Bildung des Lignins in der Pflanze zunächst einen Anhydrierungsprozeß der Hexosen bzw. Pentosen darstellt, der allerdings in ganz anderer Richtung und viel weitgehender verlaufen muß, als bei der Bildung der Cellulose aus den Hexosen.

In Übereinstimmung mit Klason sehe ich vor allem in den Pentosen die Aufbaustoffe des Lignins, wenn ich auch seine Ansichten über den Verlauf der Bildung und über die Konstitution des Lignins als Kondensationsprodukt des Koniferylalkohols und Oxykoniferylalkohols nicht teilen kann. Auf dem Papier läßt sich natürlich auch ein Übergang von Pentosen in Dioxymintalkohol, der dann zu Koniferylalkohol methylierbar wäre, formulieren. Viel wahrscheinlicher jedoch erscheint mir aus verschiedenen Gründen die Entstehung des Lignins aus den Pentosen unter Bildung von kondensierten Furankörpern, die im Lebensprozeß der Pflanze methyliert und acetyliert werden. Neben dem sich hierbei hauptsächlich abspielenden Anhydrierungsvorgang muß aber auch ein Reduktionsprozeß bei der Bildung des Lignins in der Pflanze statthaben, wenn man sich vergegenwärtigt, daß im Lignin Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis von 2:0,6 stehen, in den Kohlehydraten aber im Verhältnis von 2:1.

Bei dieser Sachlage muß bei der Ligninbildung im lebenden Organismus der Pflanze ein Prozeß vor sich gehen, der sich mit der Humifizierung abgestorbener pflanzlicher Stoffe bei der Bildung von Huminsubstanzen vergleichen läßt. Der Bildungsvorgang der Huminstoffe aus den Pentosen und Hexosen hat sich nämlich experimentell als ein Anhydrierungs- und Reduktionsprozeß feststellen lassen, während ihn frühere Autoren meist als reine Anhydrierung aufgefaßt haben.

Neuerdings haben Eller und Koch<sup>10)</sup> aus Phenol durch Oxydation mit Kaliumpersulfat Körper erhalten, die sie als identisch mit den natürlichen Huminstoffen ansprechen. Die genannten Autoren halten auf Grund ihrer Versuche die Huminstoffe für Anhydro- und Oxydationsprodukte der Kohlehydrate und übersehen völlig, daß weder aus dem natürlichen, noch den künstlich aus Kohlehydraten hergestellten Huminstoffen jemals Produkte mit dem von ihnen gefundenen geringen Wasserstoffgehalt von nur 3,2% isoliert worden sind. Sie übersehen weiter, daß das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in den natürlichen und künstlichen Huminstoffen stets etwa 2:0,8 oder allenfalls 2:1 ist, niemals aber 4:3, wie sie für ihre Körper angeben. Lediglich das Aussehen und die physikalischen Eigenschaften ihrer amorphen, dunkelgefärbten Körper haben also eine Identität mit den Huminstoffen vorgetäuscht, sofern man nicht unter Huminstoffen alle dunkelgefärbten amorphen Körper ohne jedes andere besondere Kriterium verstehen will.

Auch die von Markusson<sup>11)</sup> kürzlich geäußerten Ansichten über den Reaktionsverlauf bei der Bildung der Huminstoffe aus der Cellu-

lose über die Lävulose und das Oxymethylfurfural entsprechen nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen. Markusson hat sichtlich die sich bei der Bildung der Huminstoffe aus Furankörpern abspielenden Reaktionen nicht quantitativ verfolgt, sondern aus qualitativen Befunden Schlüsse gezogen, die mit den von mir gefundenen Tatsachen nicht im Einklang stehen.

Bei meinen Versuchen zeigte sich, daß z. B. beim Furfural die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie Markusson annimmt. Tatsächlich geht nämlich das Furfural nicht unter Abspaltung seiner Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure und folgender Bildung von Succinaldehyd in die gleichen Huminkörper über, wie sie auch aus Furan entstehen, sondern die Reaktion verläuft derart, daß, je nach den Versuchsbedingungen, entweder nur Anhydrierung eintritt, oder aber eine gleichzeitige Abspaltung von Wasser und Ameisensäure. Jedoch ist diese Abspaltung von Ameisensäure bei weitem nicht so beträchtlich, wie Markusson behauptet. Bei höheren Temperaturen können zwar aus Furfural nicht nur Wasser und Ameisensäure, sondern auch Kohlensäure abgespalten werden, niemals aber so viel Moleküle Wasser und Aldehydgruppen als Furfuralmoleküle bei der Bildung von Huminstoffen in Reaktion treten. Die Reaktion kann also beim Furfural auch ohne Sprengung des Furanringes vorstatten gehen. Ebenso braucht die Ringsprengung beim Furan selbst nach meinen Versuchsergebnissen nicht in dem Umfange einzutreten, wie sie Markusson als bewiesene Tatsache hinstellt, obwohl natürlich die Möglichkeit der Succinaldehydbildung nicht bestritten werden soll.

Ganz analog wie Furfural verhalten sich die Pentosen. Arabinose gibt z. B., unter gleichen Bedingungen behandelt, ein und dasselbe Humin wie Furfural. Die Ausbeuten an Humin aus Arabinose sind genau die gleichen, als ob für den Versuch die aus der angewandten Menge Arabinose entstehende Menge Furfural angewandt worden wäre.

Bei den Hexosen besteht die Schwierigkeit der quantitativen Verfolgung der Huminbildung darin, daß nicht nur Huminspaltung eintritt, sondern auch Lävulinsäurespaltung. Die bei der Reaktion auftretende Ameisensäure kann also von beiden Spaltungen herrühren. Nachdem mir jedoch unter geeigneten Versuchsbedingungen die völlige Ausschaltung der Lävulinsäurespaltung gelang, konnte ich auch hier den Verlauf der Huminbildung quantitativ verfolgen.

Es zeigte sich, daß die Verhältnisse bei den Hexosen ganz ähnlich lagen wie bei den Pentosen<sup>12)</sup>. Besonders die aus den ersteren erhaltenen Produkte zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den natürlichen Huminstoffen. Ich glaube deshalb, daß auch die natürlichen Huminstoffe ihr Entstehen in erster Linie den Hexosen verdanken, die sich ihrerseits im wesentlichen nur aus den Celluloseanteilen abgestorbener pflanzlicher Stoffe unter irgendwelchen hydrolytischen Einflüssen und folgender Kondensation bilden können.

Der von Fischer<sup>13)</sup> entwickelten Theorie, wonach die Humussubstanzen bei der Verrottung aus den Ligninstoffen entstehen sollen, vermag ich aus den verschiedensten Gründen<sup>14)</sup>, die sich zum Teil aus dem von Fischer selbst angeführten experimentellen Material, zum Teil aus eigenen experimentellen Untersuchungen ergeben, nicht zuzustimmen.

Im Gegenteil ist die Ligninbildung im lebenden Organismus der Pflanze von der Huminbildung der abgestorbenen pflanzlichen Substanz scharf zu unterscheiden, obwohl zunächst in beiden Fällen wahrscheinlich ein ganz ähnlicher Anhydrierungsverlauf löslicher Kohlehydrate anzunehmen ist. Vom methoxylhaltigen, salzsäureunlöslichen Lignin führt aber unter den Bedingungen der Verrottung kaum ein Weg zum methoxylfreien, ebenfalls salzsäureunlöslichen Humin, der ja im Hinblick auf das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff beider Substanzen einer Oxydation gleichkäme. Die lebende Pflanze vermag eben — und darin liegt der wesentliche Unterschied von der Huminbildung — bei der Ligninbildung aus den Kohlehydraten die größere Reduktionswirkung in ihrem Organismus auszuüben.

Bei der Verrottung gehen offenbar die Vorgänge der Anreicherung des Lignins und die Zunahme der resistenten bituminösen Substanzen, beide bedingt durch die mit der Huminbildung verknüpften Verringerung der organischen Substanz des ursprünglichen pflanzlichen Materials, neben der Bildung des Humins aus den Abbauprodukten der Cellulose vor sich.

Der Begriff „Humussubstanz“ ist heute allerdings noch nicht genügend fest umrissen. Es ist aber außer Zweifel, daß die im Lebensprozeß der Pflanzen entstandenen Ligninstoffe einen wesentlichen Bestandteil dieser bilden. In weit höherem Maße als Lignin sind aber die eigentlichen Humine, die nach meiner Meinung bei der Humifizierung der abgebauten Cellulose entstehen, an der Bildung der

<sup>12)</sup> Die näheren Ergebnisse und Einzelheiten der überaus zahlreichen, in dieser Richtung angestellten Versuche gehen, soweit sie nicht auch an anderer Stelle veröffentlicht werden, aus der demnächst zum Abschluß kommenden Doktorarbeit des Herrn cand. Kindermann hervor, der mich bei meinen Arbeiten in dankenswerter Weise aufs beste unterstützt hat.

<sup>13)</sup> Brennstoffchemie 2, 37 [1921]. Vgl. auch Vortrag, gehalten auf der diesjährigen Hauptversammlung des V. d. Chem., Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 217 [1921].

<sup>14)</sup> Die von mir in der Diskussion über den Vortrag des Herrn Geheimrat Fischer geltend gemachten Ansichten werden im nächsten Heft der Brennstoffchemie veröffentlicht. Jonas.

<sup>7)</sup> Ber. 54, 484 [1921].

<sup>8)</sup> Kolloidzeitschrift 27, 299 [1920].

<sup>9)</sup> Chem. Ztg. 13, 402, 560 [1889] u. 15, 201 [1891].

<sup>10)</sup> Ber. 53, 1469 [1920].

<sup>11)</sup> Ber. 54, 542 [1921].

Humussubstanz des Torfes und damit an der Bildung der daraus entstandenen Kohle beteiligt. Der Torf als solcher ist wie die pflanzlichen Stoffe, aus denen er entsteht, im wesentlichen nicht aromatischer Natur. Wie dann aus diesem ursprünglich nicht aromatischen Material in langen Zeiträumen unter Bedingungen, die sich heute unserer Beurteilung mehr oder minder entziehen, bei der Bildung der Kohle Stoffe von aromatischen Eigenschaften entstehen, ist nach meiner Auffassung bei dem heutigen Stande unseres Wissens eine nach wie vor offene Frage. [A. 131.]

## Steinzeugmaschinen, Pumpen und Exhaustoren.

Von Dr. FR. MÜLLER, Friedrichsfeld.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Stuttgart 1921, in der Fachgruppe f. chem. Apparatewesen.)

(Eingeg. 10.6. 1921.)

In der Verwendung des Steinzeugs für die überaus mannigfaltigen Zwecke der chemischen Industrie nehmen die Steinzeugmaschinen eine besondere Stellung ein.

Vor etwa zwei Jahrzehnten ist man der Lösung der Frage nähergetreten, ob es möglich sei, betriebssichere Maschinen zu bauen, bei welchen als Baustoff — soweit vorwiegend chemische Einflüsse maßgebend sind — Steinzeug dienen kann, während zur Aufnahme und Übertragung der Antriebskräfte wie sonst im Maschinenbau Metall beibehalten werden sollte.

Die Steinzeugmaschinen stellen also eine Kombination von mechanisch verhältnismäßig geringwertigem, in bezug auf Säurebeständigkeit aber hochwertigem keramischem Material mit den üblichen Maschinenelementen aus Metall dar.

Der Konstrukteur war vor ganz neue Aufgaben gestellt, er konnte nicht ohne weiteres aus den reichen Erfahrungen der Maschineningenieurwissenschaft und der Praxis schöpfen.

Grundlegende Bedingung war zunächst, außer den chemischen auch die mechanischen Eigenschaften des Steinzeugs zu erforschen, um zahlenmäßige Konstruktionsgrundlagen zu gewinnen. Es seien erwähnt: die Biegezugfestigkeit, die Zugfestigkeit, die Druckfestigkeit, der Elastizitätsmodul, die Härte, die Tenazität, die Wärmeleitfähigkeit, die Temperaturbeständigkeit, die Gas- und Flüssigkeitsdichte.

Diese Fragen wurden im Auftrage der Steinzeugfirmen teils in den mechanischen Versuchsanstalten deutscher technischer Hochschulen und teils durch eigene Versuche erledigt. Ich muß mir versagen, auf diesen Punkt im einzelnen näher einzugehen; er würde den Gegenstand eines besonderen Vortrages bilden. Nur möchte ich zur Aufklärung erwähnen, daß die in den Verbraucherkreisen geläufige Bezeichnung „Ton“ und „Steinzeug“ eigentlich einen Sammelbegriff bedeutet, der Massen von den verschiedensten Eigenschaften je nach dem Verwendungszweck umfaßt. Auch heute noch ist es unablässiges Streben der Steinzeugfirmen, in der Vervollkommnung der Massen weiterzuschreiten, unter Benutzung der Erfahrungen der Praxis und im Wettbewerb den dauernd gesteigerten Anforderungen der chemischen Industrie zu genügen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Steinzeugs als Maschinenteil ist seine Bearbeitungsfähigkeit, und zwar mit solcher Präzision, wie sie eben der Maschinenbau erfordert. Es ist gelungen, trotz der bei der Herstellung des Steinzeugs auftretenden Maßabweichungen und Deformationen, Fabrikations- und Bearbeitungsmethoden zu finden, welche in dieser Hinsicht durchaus befriedigende Ergebnisse gezeitigt haben.

Die Bearbeitungsfähigkeit des Steinzeugs wurde anfangs nur dazu benutzt, um Absperrorgane, wie Hähne an Säuregefäßen usw. aus Steinzeug herzustellen. Dafür war schon ein außerordentlich exakter Schliff erforderlich bei möglichst homogenem Scherben.

Als nächster Schritt ist die Herstellung von Kugelventilen und zylindrischen Kolben zu erwähnen, die, wie Sie aus den hier befindlichen Stücken erkennen, heute einen hohen Grad von Vollkommenheit bezüglich Genauigkeit der Bearbeitung erreicht haben.

Hiernit war die Herstellung der Steinzeugkolbenpumpen ermöglicht.

Bezüglich des Verwendungszweckes lassen sich die Steinzeugmaschinen in bestimmte Gruppen einteilen, und zwar in solche: zum Mischen und Trennen von flüssigen und festen Bestandteilen, wie Rührwerke, Zentrifugen, Filterpressen und Trommelmöhlen, Schleierverteiler und Zerstäuber für Flüssigkeiten, ferner zur Förderung von Gasen und Dämpfen, wie Injektoren, Exhaustoren, Gaskolbenpumpen, schließlich zur Förderung von Flüssigkeiten, wie Emulsoren, Druckbirnen, Druckautomaten, Kolbenpumpen und Kreiselpumpen.

Es war zunächst natürlich, mit den einfachsten Ausführungen zu beginnen, und zwar war man bestrebt, Vorrichtungen zu finden, bei welchen bewegliche Teile nach Möglichkeit vermieden wurden.

Aus diesem Grunde hat sich beispielsweise zur Förderung von Säure der Emulsor trotz unwirtschaftlicher Arbeit wegen großen Druckluftverbrauches und unständlichen Einbaues lange Zeit erhalten, bis er von den Druckbirnen abgelöst wurde, die mit entsprechend höherem Preßluftdruck arbeiten. Das gleiche gilt für die Gasförderung, wo man mit Injektoren, Saug- und Blasapparaten mittels Druckwasser, Druckluft und Dampf zunächst ausschließlich arbeitete.

Die im Laufe der Jahre fortgeschrittene Entwicklung der chemischen Industrie verlangte aber die Bewegung großer Gas- und Flüssigkeitsmengen, ferner die Überwindung von verhältnismäßig bedeutenden Saug- und Druckhöhen, für welche die vorerwähnten Apparate nicht mehr ausreichten. Es mußten säurefeste Gassauger und Flüssigkeitspumpen von entsprechender Leistungsfähigkeit an deren Stelle treten. So ist es denn gelungen, einerseits Kreisel- und Gaskolbenpumpen zu schaffen, andererseits Kolben- und Kreiselpumpen für saure Flüssigkeiten.

Hiervor war maßgebend, daß sämtliche mit dem sauren Medium in Berührung kommenden Teile aus säurebeständigem Steinzeug bestehen und die Verbindung dieser Steinzeugteile untereinander und mit den zur Übertragung der Antriebskräfte bestimmten Metallteilen dauerhaft und betriebssicher durchgeführt wurden. Soweit die Metallteile im Bereich der sauren Gase und Flüssigkeiten sich befinden, war außerdem unbedingtes Erfordernis, sie in vollkommener Weise gegen chemische Einflüsse zu schützen.

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Bewältigung dieser konstruktiven Aufgabe bildete die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Steinzeugs gegenüber Metall und die außerordentlich verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dieser beiden Baustoffe.

Würde beispielsweise eine eiserne Antriebswelle in den hohlen Schaft eines Steinzeugrührers mit einem ungeeigneten starren Kitt eingegossen, dann wird bei Erwärmung des Rührers eine Sprengung unfehlbar eintreten. Das gleiche wäre der Fall bei einem Exhaustor- oder Pumpen-Flügelrad oder dem Plunger einer Kolbenpumpe. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes mußten bestimmte Konstruktionen gefunden werden, welche außerdem genügende Materialstärken für die Steinzeugteile vorsehen bei möglichst geringem Aufwand an Baustoff. Die leichte Demontage, Zugänglichkeit und Austauschbarkeit der einzelnen Maschinenteile haben entsprechende Berücksichtigung gefunden. Es kann nur kurz darauf hingewiesen werden.

Soweit schnellrotierende Maschinenteile, wie die Flügelräder in den Steinzeugkreiselpumpen und Exhaustoren, in Frage kommen, spielt die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Steinzeugs auch eine Rolle, weil durch etwaige Reibung in Stopfbüchsen lokale Erwärmungen entstehen, die zum Bruche führen können. Aus diesem Grunde haben beispielsweise die Exhaustoren und Kreiselpumpen der Deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld in Baden Stopfbüchsen vermieden; dadurch wird eine derartige Bruchgefahr beim Betrieb dieser Maschinen behoben.

Die Exhaustoren sind normal ohne Stopfbüchsen ausgeführt, es läßt sich bei ihnen der Spielraum zwischen Gehäuse und Flügelwelle auf ein Minimum reduzieren, so daß die etwa eingesaugte Luft im Verhältnis zu der geförderten großen Gasmenge verschwindend ist. In ganz besonderen Fällen, wo ein Hinzutreten der äußeren Luft zum geförderten Gas durchaus vermieden werden soll, kann an Stelle einer Stopfbüchsenpackung eine Flüssigkeitsdichtung treten.

Auch die Friedrichsfelder Kreiselpumpen arbeiten eigentlich reibungslos in der Stopfbüchse, die Konstruktion des Flügelrades bewirkt während des Arbeitens der Pumpe, daß die Flüssigkeit von der Austrittsstelle der Welle aus dem Pumpengehäuse ferngehalten wird und beim Stillsetzen der Pumpe selbsttätig durch den Druck der in der Steigleitung befindlichen Flüssigkeit eine Abdichtung durch die Stopfbüchsenpackung eintritt. Außerdem ist dafür Sorge getragen, daß etwa durch die Stopfbüchse eingesaugte Luft niemals in den Saugraum der Pumpe gelangen und ein Versagen in der Förderung hervorrufen kann.

Da ich gerade von diesen beiden Maschinengattungen spreche, möchte ich in Hinsicht auf die vorerwähnte Forderung eines möglichst vollkommenen Schutzes der etwa im Bereich des sauren Mediums befindlichen Metallteile noch darauf hinweisen, daß sowohl bei den Kreisel- und Gaskolbenpumpen (Exhaustoren) als auch Kreiselpumpen, Flügelrad und Welle aus einem einzigen Steinzeugstück bestehen — ohne jede Dichtungsfuge im Innern des Gehäuses —, und daß die Zentrierung und Verbindung mit der eisernen Welle derart durchgeführt ist, daß eine Verlagerung des Schwerpunktes im Laufe der Zeit durchaus vermieden wird. Das bei dem Auswuchten bzw. Probelauf auf der Versuchsanstalt geprüfte Flügelrad bleibt mit der Welle unverändert verbunden.

Es soll nicht meine Aufgabe sein, hier die besonderen weiteren Vorzüge dieser Friedrichsfelder Maschinen zu erläutern, für Interessenten ist zur Information Gelegenheit an anderer Stelle geboten. In der „Achema“ sind Steinzeugmaschinen verschiedener Provenienz zu besichtigen und können unbefangen verglichen werden. Auch über die verschiedenen Größen bzw. Leistungen der einzelnen Maschinentypen steht dem Verbraucher genügend Informationsmaterial an Hand von Katalogen bereitwilligst seitens der Steinzeugfirmen zur Verfügung, so daß ich auch hierüber hinweggehen kann. Allgemein interessieren dürfte es indessen, daß beispielsweise Exhaustorenräder mit über 1500, Kreiselpumpenräder aus Steinzeug mit nahezu 3000 Umdrehungen in der Minute arbeiten können.

Auf einen Punkt möchte ich noch zu sprechen kommen, und zwar auf die Beurteilung der Panzerung von Steinzeugteilen bzw. Steinzeugmaschinen. Es besteht in weiten Kreisen der Verbraucher die Meinung, daß durch Panzerung ohne weiteres die Widerstandsfähigkeit gegen Innendruck erhöht oder eine Entlastung bei anderweitiger mechanischer Beanspruchung des Steinzeugs erreicht wird. Hier spielen die verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Metall und Stein-