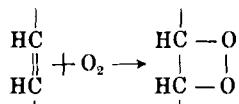


wir es lediglich mit einer Aufnahme von Sauerstoff zu tun. Wir können nach unserer heutigen Erkenntnis etwa annehmen, daß zunächst Sauerstoff physikalisch absorbiert wird, der von ungesättigten Säuren innerhalb des Glycerinverbandes des Öls molekular in Form von Peroxyden nach dem Schema Englers und Weisbergs<sup>11)</sup> zu Peroxyden angelagert wird, die schließlich teilweise in andere Sauerstoffanlagerungsprodukte (Ketoxy-, Oxyverbindungen usw.) umgelagert werden.



Die chemischen Vorgänge sind — darauf muß nachdrücklichst hingewiesen werden — viel komplizierter und auch noch lange nicht restlos geklärt. Hand in Hand mit ihnen gehen die kolloidchemischen und physikalischen Begebenheiten, deren Bedeutung an dieser Stelle schon P. Slansky<sup>12)</sup> in das richtige Licht gerückt hat. Und wenn er auch dabei von einem gewaltsam oxydierten Leinöl ausging, so sind doch die kolloiden Probleme und Verlaufserscheinungen der für die Linoleumindustrie teilweise durch Blasen, für die Anstrichtechnik ausschließlich durch gewöhnliches Lufttrocknen erzeugten Linoxyne sehr ähnlich. Auf Grund der von Wolff, Eibner, Slansky, Schlick u. a. entwickelten Vorstellungen, denen heute grundsätzlich kaum widersprochen werden kann, sind die durch Sauerstoffaufnahme sich bildenden Oxydationsprodukte die disperse Phase, deren geschlossene von unoxydierten oder weniger stark oxydierten Leinölsäureglyceriden gebildet wird. Durch zunehmende Konzentration jener wird Gelatinierung bewirkt, welche die physikalische Beschaffenheit, den anstrichtechnischen Wert des Linoxyns bedingt. Die chemische und damit verknüpfte kolloide Veränderung des jungen Leinölaufstrichs bleibt nach der Gelatinierung nicht stehen. Es wird, wenn auch langsamer, dauernd Sauerstoff aufgenommen, der zur Bildung von festen und in geringem Maße von flüchtigen Oxydationsprodukten verbraucht wird. Durch die ersten wird eine weiterlaufende Erhärtung des Films verursacht. Das Linoxyn ist in kolloidwissenschaftlicher Hinsicht durch verschiedene Eigenschaften bemerkenswert, die an die der Standölgallerte erinnern. Es ist formelastisch und beständig und quillt in gewöhnlichem Leinöl und vielen andern Lösungsmitteln. Daneben besitzt es in manchen Fällen die Eigenschaft der Synaereze<sup>13)</sup>, die sich bisweilen, insbesondere bei dicken Schichten, sehr unangenehm durch Wiedererweichen und Klebrigwerden des Leinölaufstrichs bemerkbar macht. Von den Gallerteeigenschaften der häufigsten solvatisierten Emulsoide fehlt, worauf Slansky<sup>14)</sup> aufmerksam macht, die Reversibilität. Nun ist es aber nach F. Fritz<sup>15)</sup> im niedrigen Oxydationsgrade wohl befähigt, sich in den verschiedensten Solventien zu lösen, so daß die Möglichkeit besteht, daß es im jungen Zustande auch wieder in Leinöl lösbar gemacht werden kann. Daß die Löslichkeit eines älteren Linoxyns nicht realisierbar ist, daß die Wiederverflüssigung durch Temperaturerhöhung fehlt, ist dadurch zu erklären, daß das reifere Linoxyn chemisch zu stark verändert ist und durch Hitzebehand-

<sup>11)</sup> Engler u. Weisberg, Kritische Studien über den Verlauf der Autoxydation, Braunschweig 1907.

<sup>12)</sup> Z. ang. Ch. 35, 389 [1922].

<sup>13)</sup> Eibner, Über fette Öle, S. 116, 130; ferner Fritz, Chem. Umschau 27, 173 [1920].

<sup>14)</sup> Z. ang. Ch. 35, 389 [1922].

<sup>15)</sup> Farben-Ztg. 30, 41 [1924].

lung noch weitgehend umgewandelt wird. Jedenfalls stellt das Linoxyn die durch Konzentrations- und eventuell Solvatationsveränderung erzeugte Gallerte eines solvatisierten Emulsoids dar, unter denen ihm ein besonderer Platz gebührt.

Das Standöllinoxyn, das feste, elastische Produkt, das durch Trocknen des Standöls an der Luft entsteht, schließt sich in kolloidchemischer Betrachtung teilweise seinem Bruder, dem Leinöllinoxyn, an. Es besitzt aber eine geringere Wasserempfindlichkeit<sup>16)</sup>, eine erhöhte Witterungsbeständigkeit und zeichnet sich außerdem noch dadurch aus, daß Synaerezeerscheinungen<sup>17)</sup> bei ihm fehlen, Eigenschaften, deren Ursachen chemisch und kolloidwissenschaftlich bedingt sind.

Ferner wäre von reinen Umwandlungsprodukten des Leinöls, d. h. von solchen, die nicht durch Zusatz von Harzen, Résinaten usw. verändert sind, noch das Uviolöl zu nennen, das aber bisher in der Anstrichtechnik keinen beachtenswerten Eingang gefunden hat. Dieses durch Bestrahlung von Leinöl mit Quarz- oder Uviolampe gewonnene Dicköl stellt ein anoxydiertes<sup>18)</sup>, katalytisch erregtes und polymerisiertes Produkt dar, steht also etwa in der Mitte zwischen Leinöl, Standöl und Linoxyn. Dementsprechend ist sehr wahrscheinlich, daß es kolloiddispers ist, wofür besonders auch die teilweise starke Neigung spricht, spontan zu gelatinieren.

In der Anstrichtechnik wird das Leinöl nur in den seltensten Fällen rein verwandt. Teils wird es als Firnis gebraucht, ein Leinöl, dem geringe Mengen von katalytisch wirkenden Metallsalzen einverlebt sind, teils wird es selbst oder sein Standöl mit veredeltem Kollophonium, Asphalt, ausgeschmolzenen Kopalen usw. verkocht — d. h. mehr oder weniger lang auf Temperaturen von 280—310° und höher erhitzt — und nach Verdünnen mit Lösungsmitteln und Zugabe von Trocknern als Öllack verarbeitet. Die Leinölfirnis unterscheiden sich durch Herstellungsweise und Alter; sie sind mehr oder weniger kolloide Produkte, deren Trocknungsvorgang ziemlich analog dem des Leinöls verläuft. Recht kompliziert dagegen und wenig durchsichtig ist der Kolloidcharakter der Öllacke, deren Komponenten außer dem Lösungsmittel an sich schon ausgesprochene Kolloide und in der „Verkochung“ selbstverständlich ein unentwirrbares System von kolloiden Phasen sind. Schließlich sind das Sulzigwerden von Leinöl- und Standölfarbsuspensionen, das anormal feste Absetzen der Farbkörper in diesen, das Eindringungsvermögen und Trocknen der Leinölaufstrichmittel in Holz, Pappe und andern Werkstoffen, die Wetterbeständigkeit und Alterungerscheinungen der Filme Vorgänge, die ebenfalls in das Gebiet der Kolloide reichen, das damit für das Leinöl sicher noch nicht erschöpft ist, in seinen Grundzügen aber festgestellt sein mag.

[A. 257.]

## Torfzusammensetzung und Lignintheorie.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt  
Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 27.1. 1925.)

Nach der v. Beroldingenschen Umwandlungstheorie, welche durch neuere Untersuchungen eine wesentliche Stütze erfahren hat, ist aus dem ersten Umwandlungsprodukt des Holzes, dem Torf, zunächst Braunkohle entstanden, aus dieser weiterhin Steinkohle und schließlich Anthrazit. Man wird daher, wenn man

<sup>16)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, München 1922, S. 86.

<sup>17)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, München 1922, S. 283.

<sup>18)</sup> Derselbe, S. 284.

die Vorgänge bei der Inkohlung näher verfolgen will, zweckmäßig auf die Zusammensetzung des Torfs näher eingehen. Bislang sind aus dem Torf an organischer Substanz abgeschieden 1 bis 8% Bitumen, 40—50% Huminstoffe, 7—15% Cellulose, 6—13% Pentosane, 20—30% wasserlösliche Humalsäure, geringe Mengen Aminosäuren und Chitin. Das Bitumen wird in der Regel mit Benzol ausgezogen, es ist hart, spröde und entspricht in seiner Zusammensetzung im wesentlichen dem Montanwachs. Die Huminstoffe liegen zum geringeren Teil als freie, durch Ammoniak ausziehbare Säuren vor, die Hauptmenge findet sich in Form von Anhydriden, welche erst durch heiße Laugen aufgespalten werden. Besonderes Interesse beansprucht die erst in neuerer Zeit von Brat abgeschiedene und von Popp<sup>1)</sup> näher untersuchte Humalsäure. Sie wird durch Erhitzen des Torfes mit Kalkmilch auf 180° in Form ihres (wasserlöslichen) Kalksalzes gewonnen, die gereinigte Säure ist eine schwach gelb gefärbte balsamartige Masse, löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden reduziert, mit Eisenchlorid und 10%iger Natronlauge entsteht eine charakteristische blutrote Färbung. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt 43%, an Wasserstoff 6%, an Sauerstoff 51%, das Äquivalentgewicht ist 350. Mit Phenylhydrazin entsteht ein bei 168° schmelzendes Hydrazon. Alle Salze sind in Wasser löslich, können aber durch Alkohol gefällt werden. Die Säure ist zum Teil vergärbar.

Popp hält die Humalsäure für ein Abbauprodukt der Huminsäure. Demgegenüber wurde von mir schon früher betont, daß eine Vorstufe der Huminsäure vorliegen müsse, da sich die Humalsäure zwar im Torf, aber nicht mehr in der weiter umgewandelten Braunkohle finde. Diese These hat jetzt eine Bestätigung erfahren; es konnte festgestellt werden, daß Humalsäure beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Oxalsäure Huminsäure bildet.

Im Torf kann die Humalsäure, bei ihrer leichten Löslichkeit in Wasser, nicht als solche enthalten sein. Ein hier untersuchter Torf ergab bei 24 stündigem Digerieren von 10 g feinzerkleinerten Materials mit 150 ccm Wasser von Zimmerwärme nur etwa 1% wasserlösliche Stoffe ab. Um Klarheit darüber zu erlangen, aus welchen Bestandteilen des Torfs die Humalsäure entsteht, schien es erwünscht, die Abscheidung tunlichst unter milder Bedingungen als Brat sie anwandte, vorzunehmen, insbesondere die Druckerhitzung zu vermeiden. Daher wurde der Torf zunächst statt bei 180° bei 100° mit Kalkmilch gekocht. Die Einwirkung war jedoch unbefriedigend, offenbar weil infolge Bildung von unlöslichem huminsaurem Kalk die Reaktion nicht genügend fortschreitet. Bei einem weiteren Versuch wurden 10 g feinzerkleinerter Torf mit 200 ccm 1%iger Natronlauge 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Jetzt trat weitgehende Aufschließung ein, es blieben nur 15% eines Gemenges von Cellulose mit dunklen Huminstoffen ungelöst. Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 50% Huminsäuren. Das saure Filtrat wurde mit Lauge neutralisiert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 50%igem Alkohol aufgenommen. Ungelöst blieb Natriumsulfat, die alkoholische Lösung lieferte in einer Ausbeute von 30% nach dem Eindampfen das Alkalosalz der aus dem Torf gewonnenen wasserlöslichen Säure als braunschwarze, bei 110° geschmolzene, in der Kälte feste hygrokopische Masse, welche in starkem Alkohol fast unlöslich war. Die wäs-

serige Lösung des Alkalosalzes reduzierte Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, fuchsinschwarze Säure wurde nicht gefärbt. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Oxalsäure trat Huminsäurebildung ein, die sich beim Abdampfen verstärkte. Das Alkalosalz gab somit die charakteristischen Reaktionen der rohen Humalsäure. Diese steht nach ihrem gesamten Verhalten den Kohlehydraten nahe; aus der im Torf enthaltenen Cellulose kann sie gleichwohl nicht (unter der Einwirkung des Alkalis) entstanden sein, da Cellulose gegen 1%ige Natronlauge beständig ist. Zweifellos sind aber im Torf außer Cellulose noch erhebliche Mengen anderer Polysaccharide enthalten. Denn Torf enthält nach Untersuchungen von Keppler bis zu 57% Polysaccharide, während der Cellulosegehalt nach Tollemans und v. Feilitzen nur 7—15% beträgt. Die neben Cellulose im Torf vorkommenden Polysaccharide sind bisher nicht näher gekennzeichnet, sie müssen nach meinen Untersuchungen zum beträchtlichen Teil aus Oxyzellulose bestehen. Oxyzellulose bildet sich aus Cellulose unter Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit. Das Morschwerden cellulosehaltiger Gewebe (Vorhänge) im Sonnenlicht ist auf Entstehung von Oxyzellulose zurückzuführen. Da der Vertorfungsprozeß anfänglich unter Sauerstoffzutritt verläuft, sind die Bedingungen für Oxyzellulosebildung gegeben. Oxyzellulose löst sich im Gegensatz zur Cellulose in verdünnter Natronlauge, in Soda- und Ammoniaklösung, sie ist derjenige Bestandteil des Torfs, welcher Bildung der wasserlöslichen Humalsäure bedingt. Zu dieser Schlussfolgerung führten die nachfolgenden Untersuchungen:

Mit Salpetersäure 1,3 nach dem Verfahren von Tollemans und v. Feilitzen hergestellte Oxyzellulose wurde 2 Stunden mit 1%iger Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt. Die anfänglich wasserhelle durch verdünnte Salzsäure koagulierbare Lösung war jetzt braun gefärbt und durch Säurezusatz nicht mehr fällbar. Die braune Lösung wurde von suspendierten farblosen Teilchen (Cellulose) abfiltriert, mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Trockne gebracht; der Trockenrückstand wurde behufs Abtrennung von Natriumsulfat mit 50%igem Alkohol digeriert. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Abtreiben des Alkohols ein braunschwarzes Natriumsalz, das alle Eigenschaften des nach obigem aus dem Torf mit Alkali erhaltenen Alkalosalzes zeigte.

Weiterhin ergab sich, daß zur Umwandlung von Oxyzellulose in die wasserlösliche Säure Erhitzen mit Alkali nicht erforderlich ist, daß schon mehrstündigem Kochen mit Wasser allein genügt. Während des Kochens färbt sich die Flüssigkeit gelb. Das Filtrat reagiert stark sauer und wird beim Abdampfen braun. Der dunkle Trockenrückstand bildet mit verdünnter Salzsäure oder Oxalsäure Huminsäuren, er reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat.

Endlich wurde festgestellt, daß die gleiche Säure, welche aus Oxyzellulose bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser erhalten wird, sich aus Torf durch siedendes Wasser ausziehen läßt. Oben war mitgeteilt, daß beim Digerieren von Torf mit Wasser von Zimmerwärme nur geringfügige Mengen wasserlöslicher Stoffe erhalten werden. Durch Auskochen mit Wasser wurden dagegen 4% Säure erhalten, die auch nach dem Eindampfen bis auf braune Flocken in Wasser löslich war und die Reaktionen der aus Oxyzellulose erhaltenen wasserlöslichen Säure zeigte. Der einmal mit Wasser ausgekochte Torf lieferte bei einer zweiten Auskochung noch 3%, bei einer dritten 2% Säure, bei darauf folgendem Behandeln mit Wasser unter Druck (160°) 10%. Auch aus Oxyzellulose

<sup>1)</sup> Brennst.-Ch. 1, 59 [1920].

wurde durch Druckerhitzung bedeutend erhöhte Ausbeute an wasserlöslicher Säure erzielt.

Nach alledem besteht kein Zweifel, daß im Torf beträchtliche Mengen Oxycellulose enthalten sind, und daß aus dieser die Huminsäure (20—30% des Torfs) entsteht. Dieser Befund ist bemerkenswert im Hinblick auf die Lignintheorie. Nach Fischer und Schrader führt nur das im Holz enthaltene Lignin zur Huminsäure- und Kohlenbildung, während die Cellulose durch Bakterien aufgezehrt wird. Aus den vorliegenden Untersuchungen geht jedoch hervor, daß ein beträchtlicher Teil der Cellulose der Bakterieneinwirkung entgeht und sich in Oxycellulose umwandelt. Diese vermag weiterhin unter dem Einfluß von Wasser und Pflanzensäure, also unter biologischen Bedingungen, Huminsäure zu bilden.

Zugunsten ihrer Auffassung haben Fischer und Schrader angeführt, daß in Torflagern mit zunehmender Schichtentfernung der Ligningehalt zunimmt, während die Cellulose in gleichem Maße durch Bakterien zerstört werde. Als Maß für den Ligningehalt dient Fischer und Schrader die Methoxylzahl. So wurde bei Velener Torf, der von der Oberfläche der Lagerstätte entnommen war, die Methoxylzahl 0,49 gefunden, in 0,9 m Tiefe dagegen der Wert 1,22, in 1,8 m Tiefe der Wert 1,67.

Voraussetzung für die gezogene Schlußfolgerung ist natürlich, daß alle Torfschichten von dem gleichen Pflanzenmaterial herrühren. Tatsächlich werden die Torfmoore von den verschiedensten Pflanzengattungen gebildet.

So sind z. B. in den Thüringer Torfmooren nachgewiesen<sup>2)</sup>:

1. Moose (*Aulacomium palustre*, *Sphagnum rubellum*, *Polytrichum strictum*, *Philonotis fontinalis*).
2. Nadelhölzer (Fichte, Wacholder).
3. Gräser (Wollgras, Seggen, Zittergras, Schmiele, Schwingel).
4. Sonstige Pflanzen (Haselnuß, Schwarzerle, Faulbaum, Wiesenknöterich, Moosbeere usw.).

Diese mannigfaltigen Pflanzen haben zum Teil stark von einander abweichenden Ligningehalt. Während beispielsweise die Nadelhölzer zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus Lignin bestehen, sind die Moose fast ligninfrei. Gerade die Moose siedeln sich an der Oberfläche der Torfmoore unter Bildung des Sphagnumtorfes an. Daher ist es ohne weiteres erklärlich, daß die Methoxylzahl an der Oberfläche der Torfmoore nur gering, bei zunehmender Tiefe höher gefunden wird. Aus der Methoxylzahl der Torfe kann man auch deshalb keine weitgehenden Schlüsse ziehen, weil sie nicht nur durch Lignin, sondern auch durch Pektinstoffe bedingt wird.

Daß im Torfmoor noch ein weitgehender bakterieller Abbau der Cellulose stattfinde, ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil der Torf in einer Lösung von Huminsäure lagert, welche Bakterienentwicklung nicht aufkommen läßt. Fischer und Schrader führen selbst einen Versuch von E. W. Schmidt an, nach dem sich in einer mit Nährsalzen versehenen Lösung von Cassler Braun, einer natürlichen Huminsäure, weder Azotobakter noch andere Bodenbakterien entwickelten, obwohl Cassler Braun noch eine Gesamtreduktion von 0,82 % hat, d. h. also noch aufzehrbar Polysaccharide enthält.

Anders als im Torfmoor liegen die Verhältnisse beim ersten Stadium des Verarbeitungsprozesses, bei der Verminderung. Hier findet zweifellos eine Zerstörung von Cellulose statt; sie geht aber nicht so weit wie Fischer

und Schrader annehmen. Fischer hat zur Stütze seiner Theorie Untersuchungen von Bray und Andrews angeführt<sup>3)</sup>. Diese Forscher haben Holzschliff der Einwirkung von Hymenomyceten ausgesetzt, welche die braune Fäulnis des Holzes verursachen. Der Cellulosegehalt der Probe betrug ursprünglich 60%, er war nach sechsmonatlicher Einwirkung der Bakterien auf 26,8%, nach einem Jahre auf 10% und nach drei Jahren auf 6,05% herabgegangen. Aus diesen Versuchen schließt Fischer, daß die Cellulose während des Verminderungsprozesses praktisch vollkommen von Bakterien aufgezehrt wird. In Wirklichkeit liegen aber die Verhältnisse bei der Verminderung anders als bei der Versuchsanordnung von Bray und Andrews. Die Versuche wurden nämlich in geschlossenen Gläsern, also ohne Luftzutritt, ausgeführt, während die natürliche Verminderung in Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgt, der Bildung von Oxycellulose bedingt. Letztere ist offenbar gegen Bakterien widerstandsfähiger als Cellulose. Tatsächlich entgehen erhebliche Mengen von Polysacchariden, insbesondere Oxycellulose, der Verminderung und finden sich, bis zu 57%, im Torf vor.

Daß Huminsäuren in der Natur nicht nur aus Lignin, sondern auch aus Kohlehydraten entstehen, lehrt die Untersuchung des Sphagnumtorfes. Die Sphagnen sind, wie bereits erwähnt, fast ligninfrei. So hat Sphagnum medium die Methoxylzahl 0,3<sup>4)</sup>, Sphagnum cuspidatum fast Null, während die Methoxylzahl des Holzligins 15 ist. Um so überraschender war die Beobachtung, daß aus einem reifen Sphagnumtorf des Kehdinger Moores 41% (bezogen auf wasser- und aschefreien Torf) Huminsäuren durch 10%ige Natronlauge ausziehbar waren, deren Bildung sich durch Anreicherung des winzigen Ligningehalts der Sphagnen unmöglich erklären läßt.

Der Nachweis, daß die Furanstruktur aufweisende Cellulose über Oxycellulose unter biologischen Bedingungen in Huminsäure überzugehen vermag, bildet eine neue Stütze für die von mir längst verfochtene These, daß die Huminsäure den Furankern enthält. [A. 18.]

## Die neuere Entwicklung des Krause-Trocknungs-Verfahrens.

Von Dr.-Ing. OETKEN und Dr. phil. HAUSER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 22.11. 1924.)

Mit der Verfeinerung der chemischen Technik sind auch die Ansprüche an die Arbeitsverfahren gesteigert worden. Dies gilt im besonderen für die Trocknungs-technik, wo vor allem der Erhaltung der Qualität der Produkte mehr Aufmerksamkeit gewidmet wurde als bisher. Unter den verschiedenen modernen Trocknungsverfahren nimmt nun wieder die Zerstäubungstrocknung von Lösungen eine besondere Stellung ein.

Das Hauptkennzeichen der Zerstäubungstrocknung ist die Zerteilung der Flüssigkeit durch mechanische Hilfsmittel verschiedener Art in einer Atmosphäre von erhitzter Luft oder Gas, wobei der Wassergehalt der Flüssigkeit unter gleichzeitiger Temperaturverminderung des Luft- bzw. Gasstromes an diesen abgegeben und die Trockensubstanz der Flüssigkeit in fein verteilter Form gewonnen wird. Der Vorteil dieser Trockenmethode besteht nicht nur in der schnellen Durchführung des Prozesses, wodurch bei richtiger Arbeitsweise unerwünschte Veränderungen des Trockenstoffes vermieden werden, sondern auch in der außerordentlich feinen Zerteilung des er-

<sup>3)</sup> Brennst.-Ch. 5, 132 [1924].

<sup>4)</sup> Vgl. Fischer und Schrader, Brennst.-Ch. 2, 142 [1921].

<sup>2)</sup> Vgl. H. Claus, Braunkohlen- u. Brikett-Ind. 18, 2 [1925].