

verlangt wird. Die zweistufige Kühlung hat aber vor allem den Vorteil, daß im Vakuum sich das unreinere, kochsalzreichere Chlorkalium abscheidet, während die Nachkühlung ein reines, hochprozentiges Produkt liefert.

Die Einrichtungen zum Trocknen des Chlorkaliums haben sich systematisch entwickelt, und ihre heutige Form zeigt einen hohen Grad von technischer Durchbildung. Vom Calcinirofen über Dampfdarre, Thelenapparat zum heutigen Trommeltrockner war ein weiter Weg, der sich am einfachsten in Leistungszahlen ausdrückt. Mit einer Dampfdarre trocknete man in 24 Stunden 25 dz, mit einem modernen Trommeltrockner in einer Stunde 350 dz. Daß die heutige Chlorkaliumfabrik, in der ja dauernd große Massen transportiert werden müssen, sich alle Fortschritte der auf diesem Gebiete gemachten Erfindungen zunutze gemacht hat, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden. Hängebahnen mit automatischen Auslösungen, Elektrohängebahnen, Schüttelrinnen, Mischeinrichtungen, Transportbänder und Schnecken übernehmen die Fortschaffung der Produkte an die gewünschten Stellen.

Besonders in den Lagerschuppen ist der mechanische Transport auf das höchste entwickelt. Große Kratzer schaben an den bei langem Lagern immer etwas fest werdenden Vorräten das zu versendende Gut ab, werfen es auf Transportbänder, die es an die Stellen bringen, wo es durch sinnreiche Einrichtungen entweder lose in die Eisenbahnwagen geschüttet wird oder bringen es zu den Einrichtungen für die Versackung. Eine Verladeschnecke neuester Konstruktion ist imstande, in 8–10 Minuten einen 15 t-Waggon zu beladen. Das Füllen der Säcke erfolgt im Anschluß an automatische Wagen, welche das gewünschte Quantum ganz genau abwägen. Auch das bis vor kurzem noch von Hand ausgeführte Vernähen der Säcke wird heute durch Maschinen mit enormer Leistungsfähigkeit besorgt.

In der Vergangenheit beschränkte sich die fabrikatorische Tätigkeit der deutschen Kaliindustrie auf die Erzeugung von einfachen Kalisalzen, und unter den Nebenprodukten wurden nur Brom und Bromide, einige wenige Magnesiumsalze, Magnesia, Salzsäure und Glaubersalz gewonnen. Historische Entwicklung erklärte diese selbstauferlegte Beschränkung im Tätigkeitsfelde der Kaliindustrie, welche sie von anderen deutschen chemischen Großindustrien unterscheidet. Jahrzehnte hindurch war die Kalierzeugung in über 100 Betrieben zersplittert, und der Absatz der Kalidünger, der über 90 % der Gesamtförderung absorbierte, ließ es für die einzelnen Werke lohnender erscheinen, die vom Kalibergbau gelieferten Nebenprodukte der chemischen Industrie als Rohmaterial zu überlassen, als sie im eigenen Betrieb weiterzuarbeiten. Selbst die gelieferten Kalidüngesalze für den Export dienten zu einem großen Teil als Rohmaterial für fremde Betriebe, die sie zur Darstellung von kali-, phosphat- und stickstoffhaltigen Mischdüngern verwerteten. Erst mit der Rationalisierung der Kaliwerke und der weitgehenden Konzernbildung waren die Bedingungen für den Aufbau einer eigenen chemischen Großindustrie auf der Grundlage des Kalibergbaus geschaffen. Diese Industrie mußte naturgemäß ihre nächste Aufgabe in der Vervollkommenheit der fabrikatorischen Darstellung der Kalisalze erblicken.

Heute hat, wie erwähnt, dieser Zweig der Fabrikation eine technische Vollendung erreicht, welche grundlegende Verbesserungen in der nächsten Zeit unwahrscheinlich erscheinen läßt. Der Weg ist frei für eine Ausdehnung der Tätigkeit der Kaliindustrie nach

jenen Richtungen, die vernachlässigt werden mußten, als die gesamte Initiative der Industrie in der engen Domäne der Darstellung von Kalidüngern verbraucht worden war.

Es ist anzunehmen, daß heute, da die chemisch-physikalischen Probleme der Fabrikation der Kalisalze gelöst sind, da das Zusammenarbeiten in Konzernen und die Tätigkeit des Kalisyndikats Konzentration statt der früheren Zersplitterung gebracht hat, von der Kaliindustrie für die Zukunft ein Ausbau ins Gebiet der allgemeinen chemischen Fabrikation erwartet werden darf, für die sie früher nur als Lieferant von Rohmaterial in Betracht kam.

[A. 309.]

Lignin- und Oxycellulosetheorie

von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Zweite Mitteilung.

(Eingeg. 12. Sept. 1926.)

In der früheren Mitteilung¹⁾ war nachgewiesen, daß beim Vermodern des Holzes eine Anreicherung des Lignins im Sinne der Fischer-Schraderschen Lignintheorie nicht stattfindet, daß die Cellulose zwar allmählich schwindet, daß sie aber nicht, wie Fischer und Schrader annehmen, durch Bakterien völlig zu Gasen und wasserlöslichen Stoffen abgebaut wird, sondern zum erheblichen Teil in Oxycellulose übergeht. Letztere wandelt sich dann, ebenso wie das Lignin, in Huminsäuren und Kohle um.

Zur Klärung der vorliegenden Frage war früher Kiefernholz in frischem, morschem, halb und völlig vermodertem Zustande verwendet worden. Die Untersuchung wurde nunmehr auf Laubholz ausgedehnt. Zur Verfügung stand aus einem Eichenstamm gewonnenes Baummehl, also völlig vermodertes Material. Das (mit Benzol-Alkohol ausgezogene) Baummehl enthielt:

Cellulose (pentosanhaltig)	14 %
Lignin	7 %
Huminsäuren	35 %
Nichtflüchtige wasserlösliche Säuren	17,7 %
Flüchtige Säuren (Essigsäure) . .	2,7 %
Asche	11,0 %
Wasser	7,3 %

Die Ergebnisse bestätigen die aus der Untersuchung der Kiefernholzer abgeleiteten Schlußfolgerungen.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt des Baummehls an nichtflüchtigen wasserlöslichen Säuren. Diese Säuren geben deutlich die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion auf Glucuronsäure, sie erwiesen sich aber bei näherer Prüfung als nicht einheitlich. Ein Teil der Säuren wird aus dem alkalischen Baummehlauszug nach Ansäuern und Abfiltrieren der ausfallenden Huminsäuren unmittelbar durch Bleizucker niedergeschlagen, der Rest wird erst durch den basischen Bleiessig gefällt. Aus den Bleiverbindungen wurden durch Schwefelwasserstoff die freien Säuren abgeschieden. Der Bleiessigniederschlag lieferte Glucuronsäure, deren basisches Bleisalz bekanntlich in Wasser schwer löslich ist. Die mit Bleizucker gefällte Säure war braun, von lackartiger Beschaffenheit, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. Während sich die wässrige Lösung der Glucuronsäure bei Zimmerwärme ohne Zersetzung eindunsten ließ, lieferte die braune Säure bei gleicher Behandlung bereits Huminsäureabscheidung. Die Naphthoresorcinreaktion wurde sowohl durch die

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 898 [1926].

Tabelle 1.
Ergebnisse der Untersuchung von drei Torfproben.

Torfart	Ätherlösliches Bitumen (Wachs u. normale Harzstoffe)	Benzolalkohollösliches Bitumen (oxydiertes Harz und Kalkseife)	Cellulose (pentosanhaltig)	Lignin	Huminsäuren	Wasserlösliche nichtflüchtige Säuren	Flüchtige Säuren (Essigsäure)	Wasser	Asche
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Weißmoostorf vom Kehdingermoor	2	1,5	43,8	6,3	14	14,5	1,7	14,5	0,9
Jüngerer Sphagnumtorf vom Memeldelta	1,8	2,5	40,1	10,6	15	12	3,0	11,4	0,6
Älterer schwarzer Brenntorf	4	8,4	10,7	10,6	33,7	11,3	1,2	12,8	1,8

Glucuronsäure wie die braune Säure hervorgerufen. Letztere ist offenbar ein Umwandlungsprodukt der Glucuronsäure und eine Zwischenstufe von Glucuron- und Huminsäure. Die weitere Aufklärung ihrer Struktur wird für die Huminsäurechemie von Wichtigkeit sein.

Das Mengenverhältnis der braunen Säure zur Glucuronsäure war etwa 2 : 1. In frischem Holz fanden sich nur Spuren der dunklen Verbindung neben Glucuronsäure. Mit fortschreitender Vermoderung steigt der Gehalt am Umwandlungsprodukt.

Die aus dem Baummehl abgeschiedenen wasserunlöslichen Säuren (Huminsäuren) bestanden zum Teil aus gepaarten Glucuronsäuren. Die Glucuronsäurekomponente war durch Erhitzen mit Wasser abspaltbar, der wässrige Auszug gab deutliche Naphthoresorcinreaktion. Glucuronsäure (und ihr Umwandlungsprodukt) liegen also in doppelter Bindung im vermoderten Holz vor. Die Hauptmenge ist schon durch Erwärmen des Holzes mit 1% igem Alkali abspaltbar; ein Teil verbleibt jedoch bei den wasserunlöslichen Huminsäuren und läßt sich durch Erhitzen mit Wasser abspalten.

Das erste Umwandlungsprodukt des Holzes auf dem Wege zur Kohle ist der Torf. Hier sind drei Torfproben in ähnlicher Weise wie die Kiefernholzer untersucht worden. Zunächst wurden mit Äther normale Harz- und Wachsstoffe extrahiert, dann mit Benzolalkohol (2 : 1) oxydiertes (ätherunlösliches) Harz und Kalkseifen ausgezogen. In dem so vorbehandelten Material wurde die Cellulose nach Croß und Bevan bestimmt, Huminsäuren und Glucuronsäure wurden durch einstündiges Erwärmen des Torfs mit 1% iger Natronlauge gewonnen und in der früher beschriebenen Weise verarbeitet. In dem mit Alkali ausgezogenen Torf erfolgte die Ligninbestimmung nach Willstätter-Krull. Im einzelnen sind die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Bild ist das gleiche wie bei den Kiefernholzern. Die jüngeren Torfe enthalten beträchtliche Mengen Cellulose, ältere weniger. An Stelle der Cellulose treten Oxycellulose und Huminsäuren auf. Eine Anreicherung von Lignin findet nicht statt. Die wasserlöslichen nichtflüchtigen Säuren des Torfs geben die Naphthoresorcinreaktion; sie bestehen zum geringeren Teil aus Glucuronsäure, in der Hauptsache aus ihrem Umwandlungsprodukt. Die wasserunlöslichen Huminsäuren sind wie die entsprechenden Bestandteile des Baummehls glucuronsäurehaltig.

Zu ganz anderen Schlußfolgerungen sind auf Grund neuerdings veröffentlichter ²⁾ Torfanalysen S v e n O d é n und S. L i n d b e r g gelangt, sie sprechen sich auf Grund ihrer Versuche zugunsten der Lignintheorie aus. Die wichtigsten Ergebnisse der beiden Forscher sind in Tabelle 2 und 3 aufgeführt.

Tabelle 2.
Torfanalysen von Odén und Lindberg.

Nr.	Torfart	Fett, Harz, Wachs	Lignin (mit gewissen Pentosanen)	Huminsäuren u. Pektinsäuren	Cellulose	Unlöslicher Rest
		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
602	Jüngerer Torf	4,3	43,4	25,4	4,7	22,2
601	Älterer Torf	6,6	30,2	38,2	3,3	21,7
345	Noch älterer Torf	—	35,8	53,8	Spur	10,4

Zusammenfassend schreiben Odén und Lindberg, daß hoher Ligningehalt mit niedrigem Humifizierungsgrad und geringem Gehalt an alkalilöslichen Säuren (vgl. Tab. 3) Hand in Hand gehe. Dagegen

Tabelle 3.
Weitere Torfanalysen von Odén und Lindberg.

Torf Nr.	Botanischer Charakter	Grad der Humifizierung, kolorimetrisch bestimmt ³⁾	Ätherextrakt	SO ₂ -Extrakt (Lignin)	NH ₃ -Extrakt	Cellulose	Unlöslicher Rest
		Proz.	Proz.	In Prozenten der organischen Substanz			
303	Sphagnumtorf	9,0	—	71,0	21,1	—	7,9
502	„	9,0	—	61,6	15,3	9,5	13,6
401	„	18,3	3,7	58,3	16,8	7,5	13,7
508	Heidetorf	20,3	0,2	50,0	25,9	5,9	18,0
349	Sphagnumtorf	22,0	3,3	47,4	28,5	7,5	13,3
203	Carexortorf	—	2,6	38,7	36,7	4,0	18,0
342	Sphagnumtorf	—	4,9	36,1	32,8	5,1	21,0
209	Birkentorf	—	1,4	37,2	41,0	3,5	16,9
314	Carexortorf	29,8	—	32,4	59,0	—	8,6
311	Waldmoortorf	49,9	—	15,4	77,0	—	7,6
Mittlerer Gehalt zusammen		—	—	80,2	—	—	—

nähmen in dem Maße, wie die durch die charakteristische Braunfärbung gekennzeichnete Humifizierung fortschreite, die Ligninstoffe in beinahe proportionaler Menge ab. Ein genetischer Zusammenhang dieser beiden Stoffgruppen sei daher sehr wahrscheinlich. Die Cellulose nehme während der Humifizierung fortwährend ab, ohne einen erkennbaren Zusammenhang mit den anderen Stoffgruppen aufzuweisen. Demgemäß erhalte die Lignintheorie durch die ausgeführten Torfanalysen eine neue Stütze.

Die großen Verschiedenheiten der beiderseitigen Ergebnisse (vgl. Tab. 1, 2 und 3) erklären sich ungezwungen durch die Anwendung verschiedenartiger Methoden. Odén und Lindberg haben folgender-

²⁾ Brennstoffchem. 7, 165 [1926].

³⁾ Nach Melin-Odén, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 9, 391 [1919].

maßen gearbeitet: Der Torf wurde zunächst mit Äther extrahiert, dann behufs Bestimmung des Lignins mit dem 30 fachen Gewicht Normal-Schwefligsäure (frei von Schwefelsäure) 12 Stunden im Autoklaven erhitzt. Die löslichen Bestandteile wurden als Lignin in Rechnung gestellt. Das Unlösliche wurde behufs Huminsäurebestimmung mit Ammoniak unter Druck ausgezogen. Schließlich wurde zur Gewinnung der Cellulose 3 Stunden mit Schweizers Reagens behandelt. Dabei blieb ein beträchtlicher, nicht näher gekennzeichneter Rest.

Tabelle 4.

Gesamtreduktion von Torfen nach Keppeler.

Nr.	Torfart	Herkunft	Gesamtreduktion Proz.
1	Jüngerer Sphagnumtorf	Poggenmoor	57,3
2		Velen	54,9
3		Gifhorn	53,8
4		Poggenhagen	50,3
5		Velen	47,5
6		Elisabethfehn	34,7
7	Älterer Sphagnumtorf	Elisabethfehn	19,8
8		Dänemark	14,4
9	Seggentorf	Pommern	19,3
10		Mecklenburg	18,6
11		"	16,8
12		"	12,8
13		Ostrach	16,2
14	Bruchwaldtorf	Schwege	13,6
15	Submariner Scheuchzeriatorf	Flandern	18,1

Die von Odén und Lindberg eingeschlagene Arbeitsweise kann keine einwandfreien Werte liefern. Beim Erhitzen des Torfs mit schwefliger Säure unter Druck gehen außer dem Lignin auch die wasserlöslichen Säuren des Torfs (Glucuronsäure und ihr Umwandlungsprodukt) in Lösung, deren Menge nicht unbeträchtlich ist. Auf diese Säuren sind Odén und Lindberg überhaupt nicht eingegangen. Außerdem wird aber auch

die Cellulose stark angegriffen. Man kann zwar Lignin und Cellulose durch Erhitzen mit Calciumbisulfit annähernd voneinander trennen (technisches Verfahren), nicht aber mit schwefliger Säure. Es ist bereits vorgeschlagen, mit schwefliger Säure Holz technisch zu verzuckern. Nach alledem muß bei dem Verfahren von Odén und Lindberg der Ligningehalt viel zu hoch, der Cellulosegehalt weitaus zu niedrig gefunden werden. Andererseits besteht kein Zweifel, daß die im Materialprüfungsamt vorgenommenen Analysen der wirklichen Zusammensetzung der Torfe entsprechen; die Ergebnisse finden eine Bestätigung in früheren Untersuchungen von G. Keppeler⁴⁾ über die Gesamtreduktion der Torfe. Unter „Gesamtreduktion“ wird der Gehalt an Kohlenhydraten verstanden, die nach zuvoriger Inversion Fehlingsche Lösung reduzieren. Keppelers Werte finden sich in Tabelle 4. Nach dieser enthält jüngerer Torf 35–57% Kohlenhydrate, älterer 13–20%, was mit meinen Feststellungen im Einklang, zu den Odén-Lindbergschen Resultaten (Spuren – 9,5%) im Widerspruch steht. Die Analysen dieser Forscher bieten demnach keine Stütze für die Lignintheorie.

Aus Holz und Torf entsteht bei fortschreitender Inkohlung die Braunkohle. Gemäß Tabelle 5 sind hier zwei Braunkohlen, ein Lignit von holzartiger Struktur und eine erdige Braunkohle, in gleicher Weise wie die Torfe untersucht. Der Lignit enthielt noch 26% Cellulose und 7,4% Glucuronsäure nebst Umwandlungsprodukt; letztere Säuren konnten auch aus der erdigen Kohle in einer Menge von 2,6% abgeschieden werden, außerdem 0,6% Cellulose.

Die Untersuchung des vermoderten Holzes, der Torfe und der Braunkohlen führt erneut zu der Schlußfolgerung, daß bei der Bildung der Kohlen nicht nur Lignin, sondern auch Cellulose in wesentlichem Maße beteiligt war.

[A. 251.]

⁴⁾ Journ. f. Landwirtsch. 1920, H. 1.

Tabelle 5.

Ergebnisse der Untersuchung von zwei Braunkohlen.

Art der Kohle	Fundort	Ätherlösliches Bitumen (Wachs u. normale Harzstoffe)	Benzolalkohollösliches Bitumen (oxydiertes Harz und Kalkseife)	Cellulose (pentosanhaltig) Proz.	Lignin und Humine Proz.	Huminsäuren Proz.	Wasserlösliche nicht flüchtige Säuren Proz.	Flüchtige Säuren (Essigsäure) Proz.	Wasser Proz.	Asche Proz.
Lignit	Niederlausitz, Miocän	0,7	2	26	30	20	7,4	3,2	9	1,5
Matte erdige Braunkohle	Grube Ilse	4,2	1,3	0,6	7,9	63	2,6	0,6	9,7	10,5

Über die Oxydation von Transformatorenölen

von Dr. RUDOLF SCHLAEPFER.

Chefchemiker der Raffineria Italiana Olii per Trasformatori.
Stabilimento Vado Ligure.

(Eingeg. 7. Juni 1926.)

In Nr. 9 dieser Zeitschrift vom 4. März 1926 hat Stäger einen Artikel: „Über Isolieröle“ veröffentlicht. Um Mißverständnisse nicht aufkommen zu lassen, sei es mir gestattet, hierzu kurz folgendes zu erwähnen: Auf Seite 313 schreibt Stäger unter anderem wörtlich:

„Bei Oxydationsvorgängen an der Luft ohne irgendwelchen Überdruck oder Durchleiten von Sauerstoff konnte bei Paraffin- und Naphthenölen Schlamm Bildung festgestellt werden,

d. h. also, bei beiden Öltypen treten neben öllöslichen Säuren auch Polymerisationsprodukte auf, die nur teilweise verseifbar und im warmen Öl unlöslich sind. Diese Feststellung steht im Widerspruch zu den Angaben, die Schlaepfer macht, der in der Zusammenstellung seiner sehr eingehend durchgeführten Versuche zum Schlusse kommt, daß reine Paraffinkohlenstoffwasseröle bei der Oxydation Säuren, aber normalerweise keine öllunlöslichen Zersetzungsprodukte bilden.“

Ich möchte nun darauf hinweisen, daß die von Stäger und von mir gemachten Beobachtungen, die anscheinend nicht übereinstimmen, nicht auf sich widersprechende Feststellungen zurückzuführen sind, sondern auf Versuchsergebnisse, die bei der Untersuchung von stark verschiedenartig zusammengesetzten Ölen erhalten wurden.

Aus der von Stäger zum hier wiedergegebenen