

hebt sich löslicher wird, was nur durch Annahme einer partiellen Depolymerisation erklärlich ist.

Dieses Verhalten bietet zugleich aber auch noch ein hohes Interesse und einen wichtigen Anhaltspunkt für die Erklärung des natürlichen Werdeprozesses, durch den diese Hartbitumina sich gebildet haben.

A. Kronstein hat durch eine eingehende Experimentaluntersuchung<sup>1)</sup> gezeigt, daß ganz allgemein die bis zur völligen Erhärtung vorgeschrittenen Polymerisationsprodukte beim Erhitzen zu, wenn auch nicht stets monomolekularen, so aber doch zu niedermolekularen Produkten sich umsetzen, ein Vorgang, der auch für die fossilen Organoide (Bernstein, Copal usw.) und ebenso für einen Teil der Ölschieferbitumina und der schwerlöslichen Kohlenbitumina anzunehmen ist, woraus zurückgeschlossen werden darf, daß alle schwerlöslichen fossilen Organoide, welche durch Erhitzen löslich oder löslicher werden, durch Polymerisation entstandene natürliche Gebilde sind.

Sonach haben wir für die Bildung aller derartigen Organoide anzunehmen, daß sie aus ihren Ausgangs-

stoffen durch einen langen chemischen, mit Polymerisationen verbundenen Vorgang entstanden sind. Nehmen wir Harze, Fette und Wachse als Ausgangsmaterialien an, so haben wir für letztere (Fette und Wachse) wohl zunächst einen natürlichen Verseifungsprozeß durch Wasser anzunehmen, besonders die Bildung freier hochmolekularer Fettsäuren, auch Harzsäuren, welche wohl schon in dem von Potonié angenommenen Faulschlamm (dem aus Sumpfablagerungen einer nieder organisierten Fauna und Flora (Algen), durch Vermischung mit Ton, Sand usw. gebildeten Schlamm) entstanden sind und sich darin lokal in sehr verschiedener Menge verteilt haben können. Der weitere Umwandlungsprozeß derselben muß auf Abspaltung von Kohlendioxyd, wahrscheinlich auch von Wasser- und Sumpfgas oder auf die Bildung von Resten ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die mit der Zeit zu Hartorganoiden polymerisierten, zurückgeführt werden. Damit würde sich dann auch die partielle Depolymerisation und die zunehmende Löslichkeit beim Erhitzen erklären lassen.

Selbstverständlich können diese Prozesse auch nur teilweise verlaufen, wodurch Zwischenprodukte, wie z. B. Ozokerit, Leichenwachs (Adipocire), Pyropissit u. a. entstehen.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 4150 [1902].

## TEERBILDNER DER SÄCHS.-THÜRING. SCHWELKOHLE.

VON PROF. DR. E. ERDMANN.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie in Halle a. S.)

Wenn man das komplizierte Gemenge chemischer Stoffe, wie es in der fossilen Kohle, speziell in der mitteldeutschen Braunkohle, vorliegt, nach Hauptklassen zusammenfaßt, so lassen sich, vom Wassergehalt abgesehen, vier Gruppen von Verbindungen<sup>1)</sup> durch eine gewisse physikalische oder chemische Gemeinsamkeit des Verhaltens untereinander, nämlich:

1. Bitumen,
2. Huminsäuren.

3. organische Bestandteile, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, im folgenden als „Restkohle“ bezeichnet,

4. anorganische Bestandteile unterscheiden. Obwohl jede dieser Hauptklassen zweifellos eine große Anzahl verschiedener chemischer Individuen enthält, lassen sie sich doch bestimmt definieren, wenn man unter Braunkohlenbitumen die in siedendem Benzol löslichen Bestandteile der Braunkohle versteht und unter Huminsäuren die in heißer Soda löslichen. Die beim Verbrennen der trockenen Braunkohle zurückbleibende Asche gibt einen Maßstab für die vorhandenen anorganischen Bestandteile, die teils in Form von Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen- und Mangan-salzen an die Huminsäuren gebunden, teils als eingeschwemmter Ton und Sand in der Braunkohle vorhanden sind. Um die Menge des unter 3 aufgeführten, in den benutzten Lösungsmitteln unlöslichen organischen Rückstandes, der Restkohle, zu erhalten, ist die darin vorhandene und stark angereicherte Asche in Abzug zu bringen.

Es erschien zweckmäßig, einmal an einer bestimmten Kohle durch Schwelversuche festzustellen, in welchem Maße die drei ersten der genannten Hauptklassen an der Teerbildung beteiligt sind. Dabei war es erwünscht,

nicht nur quantitativ die jedesmal entstehende Menge des Teeres zu ermitteln, sondern ihn auch qualitativ einigermaßen zu charakterisieren, wozu sich am nächstliegenden und bequemsten die Bestimmung des Rohparaffin- und des Kreosotgehaltes darbot.

Die praktische Ausführung dieser Versuchsreihe soll zunächst beschrieben, dann das Ergebnis nach verschiedenen Seiten hin erörtert werden.<sup>2)</sup>

Als Versuchsmaterial wurde mir eine gute Schwelkohle der A. Riebeck'schen Montanwerke aus Stedten bei Obereröblingen durch Herrn Betriebsdirektor Dr. K. Bube freundlichst zur Verfügung gestellt, und zwar sowohl grubenfeuchte Schwelkohle als auch dieselbe Kohle nach 24stündiger Extraktion in der Riebeck'schen Bitumenfabrik zwecks Gewinnung des Bitumens. Je 50 g dieser beiden Sorten wurden im wasserhaltigen Zustande direkt geschwelt. Ferner wurde 1 kg der im großen ent-

<sup>2)</sup> Die experimentelle Durchführung des vorstehenden Gedankens war vollständig beendet und auch die Abfassung dieses Aufsatzes beinahe fertig, als mir eine bis dahin übersehene Arbeit von W. Schneider, Ges. Abhdl. Kohle Bd. 3 (1918), 325 zu Gesicht kam, der ein ganz ähnlicher Gedanke zugrunde liegt. Auch das Rohmaterial für die beiderseitigen Versuche ist zufällig dasselbe, nämlich mitteldeutsche Schwelkohle. Die experimentelle Behandlung der Aufgabe ist indessen recht verschiedenartig, da Schneider zur Zerkleinerung der Braunkohle zwei Mittel, die auf die Kohlesubstanz zersetzend einwirken, angewendet hat, einmal Druckextraktion bei 255° und sodann stundenlanges Kochen mit Natronlauge. Meinerseits habe ich solche starke Mittel nicht benutzt, sondern bin so verfahren, wie ich es schon in meiner „Chemie der Braunkohle“, S. 77–80, vorgeschlagen habe. Denn die schonendste Behandlung der Braunkohle scheint mir für die Erforschung ihrer näheren Bestandteile die zweckmäßigste. Andererseits halte ich die von Schneider ausgeführte, von mir unterlassene Trennung des Bitumens durch Äther oder besser durch kalten Alkohol nach Krämer und Spilker, Ber. **35** (1902), 1212, in Montanwachs und Montanharz für zweckentsprechend.

Auf einen Vergleich der Schneiderschen Ergebnisse mit den meinigen verzichte ich vorläufig und möchte nur feststellen, daß sie ganz unbeeinflusst und voneinander unabhängig gewonnen worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Einteilung in Hauptgruppen findet sich schon in meiner „Chemie der Braunkohle“, Sonderdruck der Festschrift des X. Allgem. Bergmannstages, Halle a. S. 1907, S. 77; vgl. Klein, Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau, 2. Aufl., 1915, S. 37.

bituminierten Braunkohle gepulvert und in einem Porzellanopf mit einer Lösung von 100 g kohlensaurem Natrium in 4 Liter destilliertem Wasser 1 Stunde lang mit Dampf gekocht. Am anderen Tage wurde die noch kolloidal getrübbte, braune Lösung von dem abgesetzten Rückstand abgehebert, der Rückstand abermals mit 100 g calcinierter Soda und 4 Liter Wasser ausgekocht, nach tagelangem Stehen wieder abgehebert und das Ungelöste in gleicher Weise so oft mit reichlichen Mengen kochenden Wassers behandelt, bis Wasser oder Sodalösung aus dem Rückstand keine Huminsäuren mehr aufnahm. Die abgeheberten braunen Lösungen blieben zu besserer Klärung 8 Tage lang in hohen Glaszylindern stehen, um dann möglichst klar abgezogen oder, soweit es Zweck hatte, filtriert zu werden. Die Trennung von Lösung und Niederschlag erfordert Geduld und ist wegen der kolloidalen Eigenschaften des letzteren nur unvollkommen zu erreichen. Die feinstsuspendierten Teilchen setzen sich eben sehr schwer ab und gehen durch jedes Filter.

Aus den möglichst geklärten Lösungen wurden die Huminsäuren durch Salzsäure gefällt. Nach dem Aufkochen lassen sie sich, am besten durch ein Nutschfilter, gut filtrieren und auswaschen. Sie zeigen die bekannten Eigenschaften als schwarze, gallertartig gequollene Massen, die, bei 100° getrocknet, zu hornartig harten, leicht pulverisierbaren Stücken einschrumpfen. Für den Schwelversuch wurden indessen die gefällten Huminsäuren nicht bei 100° getrocknet, sondern auf Tonteller gestrichen und so lange an der Luft stehen gelassen, bis sie den gewünschten Wassergehalt hatten. An Huminsäuren und unlöslichem Rückstand wurden zusammen 93% der ursprünglichen Kohle zurückgewonnen, das Verhältnis von Huminsäuren zu Rückstand war etwa 1:1. Berücksichtigt man indessen den Aschegehalt, der bei den Huminsäuren minimal ist, in der Restkohle aber 25% beträgt, so ist in der entbituminierten Schwelkohle das Verhältnis der sodalöslichen Huminsäuren zur Restkohle wie 1,12:1.

Alle Schwelversuche wurden aus den in der Braunkohlenindustrie üblichen gläsernen Schwelretorten nach Graefe<sup>3)</sup> über einem Bunsendreibrenner durchgeführt. Die Hitze wurde nur allmählich gesteigert, bis im Laufe von 3 Stunden Schwelwasser und Teer vollständig übergegangen waren. Die mit der Schwelretorte fest verbundene Vorlage wurde so gut gekühlt, daß in einer zweiten, nach der ersten geschalteten und in Eis stehenden Vorlage sich keine in Betracht kommenden Mengen an Destillat mehr kondensierten. Nach beendigtem Ver-

such wurde sofort Teer und Schwelwasser gemeinsam gewogen, dann der Teer abgetrennt und für sich gewogen. Im Teer wurde der in kaltem Aceton von 0° C unlösliche Anteil (Rohparaffin) quantitativ bestimmt.<sup>4)</sup> Zu dem Zweck wurde der geschmolzene Teer in einem Bechergläschen mit der vierfachen Menge reinem Aceton verrührt, 1 Stunde lang in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt, auf einem gewogenen, in einem Kühltrichter befindlichen Filter scharf abgesaugt und durch Aceton von 0° alles Öl herausgewaschen, bis der Rückstand weiß war. Er wurde mit dem Filter in einem Schälchen bei 60° getrocknet und gewogen.

Die Acetonlösung im Filtrat diente zur Bestimmung des Kreosots. Das Aceton wurde abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen und im Scheidetrichter mit Natronlauge geschüttelt. Die ätzalkalische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther von allem indifferenten Öl befreit, dann mit Kohlensäure abgesättigt und das in Freiheit gesetzte Kreosot dreimal durch Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand nach vollständiger Entfernung von Äther und Wasser gewogen.

Das Ergebnis der nach diesem Schema ausgeführten Schwelversuche und quantitativen Bestimmungen findet sich in den beiden nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Tabelle A gibt die für 50 g Kohlesubstanz gefundenen direkten Werte, Tabelle B die für 100 g trockene und aschefreie Substanz umgerechneten Destillate.

Die Zusammensetzung der Schwelkohle nach den vier Hauptklassen ergibt sich aus folgenden Bestimmungen:

Die trockene Schwelkohle lieferte bei Extraktion mit Benzol im Soxhletapparat 16,8% Bitumen.

1000 g der entbituminierten Schwelkohle (Wassergehalt 42,0%) entsprechend 580 g Trockensubstanz, gaben 278,2 g trockene Huminsäuren. Hieraus berechnet sich für trockene Schwelkohle die Zusammensetzung:

		enthält Asche
Bitumen . . . .	16,8%	0,27 g
Huminsäuren . .	39,9%	0,30 g
Restkohle . . . .	43,5%	8,06 g
	100,0%	8,63 g

und für aschefreie Schwelkohle:

I. Bitumen, aschefrei . . . .	18,1%
II. Huminsäuren, aschefrei . . .	43,3%
III. Restkohle, aschefrei . . . .	38,6%
	100,0%

<sup>3)</sup> Ullmanns Enzyklopädie, Bd. 3, 28.

<sup>4)</sup> Das Rohparaffin kann noch unzersetztes Bitumen enthalten.

Tabelle A.

Nr.	Material	Wassergehalt %	Asche		Schwelanalyse					
			in der feuchten Substanz %	auf trockene Substanz berechnet %	50 g der wasserhaltigen Substanz gaben:					im Teer Kreosot g
					Schwelwasser g	Teer g	Koks u. Asche g	Schwelgas (Differenz) g	Rohparaffin g	
1	Schwelkohle, grubenfeucht	47,5	4,51	8,63	25,90	7,00	10,28	6,82	2,397	0,319
2	Schwelkohle, entbituminiert	42,0	6,38	10,95	23,21	5,33	12,68	8,78	0,609	0,361
3	Restkohle (entbituminierte und mit Sodalösung ausgekochte Schwelkohle)	63,4	8,43	23,03	32,24	4,67	8,44	4,65	0,765	0,286
4	Montanwachs	—	—	1,6	9,59	32,54	3,68	4,19	15,31	0,903
5	Huminsäuren, mit Sodalösung extrahiert, mit Salzsäure gefällt	44,64	0,41	0,74	26,86	2,245	14,60	6,29	0,294	0,376

Tabelle B.

Nr.	Material	Destillate berechnet für 100 g des trockenen und aschefreien Ausgangsmaterials				im Teer			
		Wasser %	Teer %	Koks %	Schwelgas %	Roh- paraffin	in Prozenten vom Teer	Kreosot	in Prozenten vom Teer
1	Schwelkohle, rohe	9,0	29,2	33,4	28,4	9,99	34,2	1,33	4,6
2	Schwelkohle, entbituminiert	8,6	20,6	36,8	34,0	2,36	11,5	1,40	6,8
3	Restkohle	3,8	33,2	30,0	33,0	5,44	16,4	2,03	6,1
4	Montanwachs	19,5	66,1	5,9	8,5	31,09	47,0	1,83	2,8
5	Huminsäuren	16,5	8,2	52,4	22,9	1,07	13,1	1,38	16,8

Tabelle C.

Beim Schwelen von 100 g der trockenen und aschefreien Schwelkohle Nr. 1 entsteht:									
	Wasser g	Teer g	Koks g	Schwelgas g	im Teer				
					Paraffin	in Prozenten vom Teer	Kreosot	in Prozenten vom Teer	
I. aus 18,1 g Bitumen	3,52	11,96	1,07	1,53	5,62	47	0,33	2,8	
II. „ 43,3 g Huminsäuren	7,15	3,55	22,72	9,93	0,46	13	0,60	16,9	
III. „ 38,6 g Restkohle	1,47	12,80	11,57	12,72	2,10	16,4	0,78	6,1	
Summe: 100 g Kohle liefern	12,14	28,31	35,36	24,18	8,18	—	1,71	—	

Berechnet man nun für die einzelnen Bestandteile die Destillate nach Tabelle B, so erhält man die in Tabelle C verzeichneten Werte.

Die errechneten Summen der einzelnen Destillationsprodukte Teer, Koks, Paraffin, Kreosot usw. zeigen mit den durch direkte Schwelung der Rohkohle nach Tabelle B, Nr. 1 gefundenen Mengen eine leidlich befriedigende Übereinstimmung. Daß sie nicht vollständig ist, liegt abgesehen von mangelnder Schärfe der Bestimmungsmethoden zum Teil daran, daß das zum Schwelversuch benutzte „Montanwachs“, das aus mitteldeutscher Schwelkohle extrahierte Handelsprodukt, aber nicht aus der nämlichen Schwelkohle gewonnen war, die zu den übrigen Versuchen gedient hat, zum Teil auch wohl daran, daß die Huminsäuren einmal in Form der freien Säuren geschwelt sind, das andere Mal hauptsächlich in Form von Kalk- und anderen Salzen. Immerhin ist die Übereinstimmung genügend, um allgemeine Schlüsse auf die Herkunft der einzelnen Schwelprodukte zu gestatten.

Zunächst sei hier auf die Veränderungen des Aschegehaltes in der trockenen Kohle hingewiesen, die aus Tabelle A, 5. Vertikalreihe, hervorgeht. Montanwachs und Huminsäuren enthalten nur minimale Aschemengen; werden jene beiden Bestandteile aus der Kohle entfernt, so steigt progressiv der Aschegehalt (von 8,6 % auf 11 % und schließlich in der Restkohle auf 23 %). Durch Umsetzung der in der Kohle enthaltenen Salze mit der Sodalösung können gewisse Änderungen in der Zusammensetzung der Asche erfolgen, auf die hier aber nicht eingegangen zu werden braucht.

Was nun ferner die vor allem interessierende Teerbildung anbetrifft, so springt aus Tabelle B, 4. Vertikalreihe, die bereits wohlbekannte Tatsache in die Augen, daß das Montanwachs der hauptsächlichste Teerbildner der Schwelkohle ist. Reines Montanwachs liefert 66 % Teer. Wird die Schwelkohle entbituminiert, so sinkt die Teerausbeute von 29,2 % auf 20,6 %. Sie steigt aber mit Herausnahme der Huminsäuren für die organischen Bestandteile wieder auf 33,2 %, höher als sie ursprünglich war. Dies liegt daran, daß die Huminsäuren,

deren Menge mehr als die Hälfte der entbituminierten Schwelkohle beträgt, nur wenig Teer geben (8,2 %), die Restkohle aber viel, wenn man ihren starken Aschengehalt in Abzug bringt. In unserer Schwelkohle kommen auf das direkt extrahierbare Bitumen 12 %, auf die Huminsäuren 3,5 % und auf die Restkohle fast 13 % Teer (Tabelle C, 5. Vertikalreihe). Die Restkohle liefert also bei der trockenen Destillation der Schwelkohle einen noch etwas größeren Anteil zur Teerausbeute als das direkt mit Benzol extrahierbare Montanwachs. Aber dieser Teer enthält viel weniger Paraffin.

Der Hauptbildner des Paraffins — das geht aus den Tabellen B und C klar hervor — ist zweifellos das Bitumen. Aber auch in dem Teer aus Huminsäuren wurde etwas Paraffin gefunden, mehr noch in dem Teer der Restkohle. Nach den bisherigen Untersuchungen der Huminsäuren war es nicht wahrscheinlich, daß sie bei der trockenen Destillation Paraffin bilden können. Zur Aufklärung wurde nun eine Probe von 10 g der getrockneten Huminsäuren im Soxhletapparat 24 Stunden lang mit Benzol extrahiert. Als Extrakt wurde 0,1908 g Montanwachs vom Schmelzpunkt 80° gewonnen. Das Huminsäurepräparat enthält also mindestens noch 1,91 % Bitumen, welches beim Auskochen der Kohle mit Soda kolloidal fein in der Lösung verteilt bleibt und durch Filtrieren oder Absetzenlassen nicht entfernt wird. Durch diesen Bitumengehalt ist das an sich nur geringfügige Vorkommen von Paraffin im Teer der Huminsäuren teilweise wenigstens erklärt und vielleicht nur hierauf zurückzuführen.

Etwas ähnliches ergab die nähere Untersuchung der „Restkohle“. Der direkte Extraktionsversuch ließ zwar nur 0,77 % Bitumen daraus gewinnen. Nachdem sie aber zwei Tage lang mit höchstkonzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,204) in der Kälte behandelt, dann ausgewaschen und wieder getrocknet worden war, ergab die Benzolextraktion 4,4 % Bitumen. Diese Beobachtung zeigt, daß ein Teil des Bitumens, sei es durch Adsorption oder durch Umhüllung oder gar infolge chemischer Bindung außerordentlich fest von der Kohle gehalten wird. Am einfachsten und wahrscheinlichsten ist es, der An-

schauung beizupflichten, welcher K. Bube<sup>5)</sup> in seinem kürzlich veröffentlichten, sehr interessanten Aufsatz über Montanwachs Ausdruck gegeben hat, daß nämlich die Schwelkohle, wie es ja auch die mikroskopische Untersuchung lehrt, ein Skelett toter Zellen ist, die in ihrem Innern Bitumen enthalten. Durch Zerstörung der inneren Zellwandungen, wie sie bei der Druckextraktion nach F. Fischer und W. Schneider<sup>6)</sup> oder durch starke Chemikalien, wie sehr konzentrierte Salzsäure, erfolgen mag, wird das Bitumen freigelegt und nun erst der Extraktion leichter zugänglich.

In einem gewissen Zusammenhang mit dieser Frage stand die andere, ob sich in der Schwelkohle noch Reste von Zellulose nachweisen lassen? Diese Frage wurde experimentell in verneinendem Sinne entschieden. Der Versuch, die etwa vorhandene Zellulose nach Willstätter<sup>7)</sup> zu verzuckern, ist sowohl mit der rohen, nur getrockneten Schwelkohle wie mit der Restkohle ausgeführt worden. Die feingepulverte Kohle blieb in verschlossener Flasche mit der fünfzehn- bis achtzehnfachen Gewichtsmenge stärkster Salzsäure (von 42–43% Cl) zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde verdünnt, filtriert und das wasserhelle Filtrat mit Fehling'scher Lösung geprüft. Es zeigte keinerlei Reduktionsvermögen; organische Stoffe waren überhaupt nicht in Lösung gegangen, nur anorganische. Die ursprüngliche Pflanzensubstanz ist also in der Schwelkohle gänzlich verändert, die Form des Pflanzengewebes aber als Pseudozellen erhalten. Schwelkohle ist im mineralogischen Sinne eine Art von Pseudomorphose.

Der oben angegebene Bitumengehalt der aschefreien Schwelkohle von 18,1% erhöht sich bei Berücksichtigung des durch Extraktion der Huminsäuren und der Restkohle nach ermittelten Bitumens auf 20,6%.

Während nach dem vorhergehenden die Annahme zwar noch nicht streng bewiesen, aber doch nicht ganz ungerechtfertigt ist, daß allein das Bitumen Paraffin bildet, ist es etwas anderes mit dem Kreosot. An seiner Bildung sind alle drei die organische Schwelkohle zusammensetzenden Gruppen beteiligt, nicht zum wenigsten die Huminsäuren. Obwohl sie nur wenig Teer bilden, ist dieser doch verhältnismäßig so reich an Phenolen, daß die Huminsäuren neben der Restkohle wesentlich als Kreosotbildner in Betracht kommen<sup>8)</sup>. Dies dürfte auch bei der Steinkohle, deren Urteer oft viel kreosothaltiger<sup>9)</sup> ist, als der Braunkohlenteer, ebenso sein und beansprucht besonderes Interesse, seit F. Fischer<sup>10)</sup> und seine Mitarbeiter gezeigt haben, daß die Phenole des Urteers in erster Linie als die Muttersubstanzen des Benzols im Kokerei- und Gasteer zu betrachten sind.

Die Huminsäuren haben somit als Phenolbildner an praktischem Interesse gewonnen. Sie sind auch neuer-

dings wieder Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung geworden; die seit lange bekannte Tatsache ihrer Bildung durch Oxydation von Phenolen ist durch W. Eller und Käte Koch<sup>11)</sup> von neuem bestätigt worden, und aus Brenzcatechin, Hydrochinon oder Chinon scheinen diese Chemiker in alkalischer Lösung mit Hilfe von Kaliumpersulfat einheitliche Verbindungen der Zusammensetzung  $C_6H_4O_3$  erhalten zu haben, die zur Klasse der Huminstoffe gehören. Daß diese synthetischen Huminstoffe identisch wären mit den natürlichen Huminsäuren der Braunkohle, ist schon deshalb nicht anzunehmen, als die letzteren zweifellos Gemenge von Carbonsäuren sind. Immerhin möge hier bemerkt werden, daß in dem stark sauren Schwelwasser der Huminsäuren sich Brenzcatechin durch intensiv auftretende Farbreaktion mit Eisenchlorid sowie durch Fällung mit Bleiacetat nachweisen ließ.

Die Huminsäuren der Schwelkohle besitzen einen ziemlich hohen Schwefelgehalt, er betrug bei den von mir hergestellten Huminsäuren 7,3%<sup>12)</sup>, während die trockene Schwelkohle 4,3% Schwefel enthielt. Der Schwefelgehalt ist also in den Huminsäuren stark angereichert. Sie entwickeln daher beim Schwelprozeß Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, vornehmlich aber Kohlendioxyd und Methan und lassen über die Hälfte ihres Gewichtes an Koks zurück, sie sind die hauptsächlichsten Koks-bildner beim Schwelen der Kohle.

Über die Entstehung der Huminsäuren und der Kohle ist viel geschrieben worden, und die Frage ist kürzlich durch Franz Fischer<sup>13)</sup> wiederum zur Diskussion gestellt. Er vertritt die Ansicht, daß die Huminsäure vom Lignin, nicht aber von der Zellulose abstamme. Wenn er dies im Gegensatz zu der, wie er meint, allgemein verbreiteten Meinung tut, daß der Torf und damit die Kohlen aus dem Zelluloseteil der Pflanzen entstanden seien, so ist die Voraussetzung nicht richtig. Hoppe-Seyler, dem wir so wertvolle experimentelle Arbeiten über die künstlichen und natürlichen Huminsäuren, die Zellulosegärung und die Ligninsubstanzen verdanken<sup>14)</sup>, hält es nicht für zweifelhaft, daß letztere zur Bildung von Huminsäuren im Humus, Torf und Braunkohle sehr wesentlich beitragen<sup>15)</sup>. Ferner sagt Willstätter in dem von Fischer selbst zitierten Vortrag: „Die Kohlen sind im wesentlichen aus den zwei Komponenten des Holzes, der Zellulose und dem Lignin entstanden“, und die gleiche Meinung hat der Verfasser dieses Aufsatzes schon lange vertreten.<sup>16)</sup> Die von Franz Fischer vorgetragene Anschauung, der ich mich hinsichtlich der wahrscheinlichen Entstehung der sodalöslichen Huminsäuren der Braunkohle anschließe, ist also keineswegs eine fundamental neue. Entschieden zu weit geht aber Fischer nach meiner Ansicht, wenn er der Zellulose alle Bedeutung für die Braunkohlenbildung aberkennen möchte. Dagegen spricht schon die oft völlig erhaltene Holztextur, das mikroskopisch stets nachweisbare Pseudozellengewebe. Wäre in den Mooren die Zellulose durch biologische Prozesse vollkommen gelöst worden, so müßte auch eine vollständige Maceration eingetreten und das Material gänzlich zerfallen sein. Dies ist nicht der Fall. Es ist aber auch gelungen, unverän-

<sup>5)</sup> Jahrbuch des Halleschen Verbandes (Verl. W. Knapp in Halle a. S.), 2. Heft, S. 229–239.

<sup>6)</sup> Berichte 49 (1916), 1465, vgl. auch F. Fischer und W. Schneider, Ges. Abhandl. Kohle I, 204; II, 57; IV, 363. Fischer und Schneider haben bei 60<sup>atm</sup> und 260° gearbeitet und 25% Extrakt aus einer Braunkohle erhalten, die bei der Benzolextraktion im Soxhlet nur 11% Extrakt gab. Bei der hohen Temperatur, bei der dieser Versuch ausgeführt wurde, ist allerdings anzunehmen, daß der Extrakt außer Montanwachs auch bereits Zersetzungsprodukte der Kohle enthielt (vgl. K. Bube a. a. O., S. 257).

<sup>7)</sup> Berichte 46 (1914), 2401.

<sup>8)</sup> Auch in dem Schwelwasser einer alkalilöslichen, aus natürlicher Huminsäure bestehenden Braunkohle, die sich in der Wellmitzer Gegend, Kreis Crossen a./O., in größerer Ablagerung vorfindet, wurde in reichlicher Menge Phenol nachgewiesen.

<sup>9)</sup> Nach F. Fischer, Brennstoff-Chemie I, 33/34, besteht der Teer bei manchen Urteeren über die Hälfte aus Phenolen.

<sup>10)</sup> Ges. Abhandl. Kohle IV, 373; Brennstoff-Chemie, Bd. I, 4.

<sup>11)</sup> Berichte 53, 1469.

<sup>12)</sup> Hübner, Dissertation Halle a. S., 1903, fand den Schwefelgehalt noch etwas höher, zu 8,34%.

<sup>13)</sup> Brennstoff-Chemie 2, 37.

<sup>14)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 10 (1886), 201; 13 (1889), 66; vgl. auch die von Hoppe-Seyler veranlaßten Arbeiten von G. Lange, daselbst 14 (1890), 15, 217.

<sup>15)</sup> a. a. O. 13 (1889), 84.

<sup>16)</sup> Vgl. E. Erdmann, Die Chemie der Braunkohle, Sonderdruck, S. 63.

der erhalten gebliebene Zellulose — wenn auch nach vorstehendem Versuche nicht mehr in der Schmelzkohle, so doch im Lignin — chemisch durch Verzuckerung nachzuweisen<sup>17)</sup>.

Etwas eigenes experimentelles Material zur Frage der Entstehung der Kohle möchte ich noch beitragen. Es betrifft die Schmelzprodukte der für jene Bildung hauptsächlich in Frage kommenden Komponenten des Holzes, der Zellulose und des „Lignins“, sowie die Gasentwicklung aus Huminsäuren beim Erhitzen.

## 1. Schmelzprodukte aus Filtrierpapier.

Den Gedanken, reine Zellulose zu schmelzen, hat zuerst unser Jubilar und Altmeister der Braunkohlenteerindustrie und Mineralölchemie, Herr Direktor Dr. Krey<sup>18)</sup>, gefaßt, dem diese Festschrift gewidmet ist, und dem nicht nur die Braunkohlenteerindustrie, sondern auch die wissenschaftliche Mineralölchemie so vielseitige Anregung verdankt. Seiner Anregung folgend habe ich gemeinsam mit meinen Schülern die entstehenden Destillate näher untersucht.

Das Filtrierpapier lieferte neben gasförmigen Schmelzprodukten etwa 5% Teer und 42% Schmelzwasser. In dem Schmelzwasser konnten zunächst eine Anzahl von Substanzen festgestellt werden<sup>19)</sup>, von denen Furfurol,  $\omega$ -Oxymethylfurfurol und das ringförmige Maltol von theoretischem Interesse sind. Diese erste Untersuchung beschränkte sich auf die Schmelzgase und einige in dem Schmelzwasser gelöste Verbindungen. Nach langer Unterbrechung ist die Untersuchung fortgesetzt, und Herr Schwabenberg hat sich auf meine Veranlassung mit Feststellung der beim Schmelzen von Filtrierpapier entstehenden sauren Produkte beschäftigt. Es sei darüber heute soviel mitgeteilt, daß im Schmelzwasser Carbonsäure in geringer Menge enthalten ist, in größerer Menge andere Phenole. Die Gesamtmenge des Kreosots in Schmelzwasser und Teer betrug etwa 1% des angewendeten Filtrierpapiers.

Das Maltol, dessen schwerlöslichen und infolgedessen leicht abzuschcheidenden Kristallen man im Zellulose-Teer in ziemlich reichlicher Menge begegnet, steht den Phenolen in seinen Eigenschaften nahe, enthält aber keinen Benzolring, sondern nach Peratoner und Tamburello<sup>20)</sup> einen Pyronring, wie er jetzt auch im Lignin angenommen wird<sup>21)</sup>.

## 2. Phenole aus Lignin.

Lignin sei in etwas beschränkendem Sinne als „unverzuckerbare Bestandteile des Holzes“ definiert<sup>22)</sup>. Die Trennung von Zellulose erfolgte durch hochkonzentrierte Salzsäure nach Willstätter<sup>23)</sup>. 100 g Sägespäne aus Kiefernholz wurden mit 1,5 l Salzsäure vom spez. Gew. 1,204 übergossen und in die mit Eis gekühlte Mischung noch zwei Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Masse blieb in fest verschlossener Flasche 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen, wurde dann verdünnt, filtriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. In einem zweiten Versuch wurde das Kiefernholz zuerst durch Extraktion mit kalter Natronlauge vom „Holzgummi“ befreit und dann erst mit

starker Salzsäure behandelt. Dieses „Lignin“, welches allerdings chlorhaltig ist und die Einwirkung der Salzsäure auch durch seine braune bis schwarze Farbe verrät, wurde zum Schmelzen in einer gläsernen Retorte verwendet. Es lieferte, auf trockenes Ausgangsmaterial bezogen, 18,1% Teer, welcher 37% Kreosot enthielt. Im Teer und Schmelzwasser zusammen befanden sich, auf Lignin bezogen, 7,6% Kreosot. Das Schmelzwasser gab starke Reaktion auf Brenzcatechin, während sich im Schmelzwasser der Zellulose Brenzcatechin nicht nachweisen ließ.

Beide Holzkomponenten, die Zellulose wie das Lignin, liefern also bei der trockenen Destillation Phenole; das letztere etwa 7—8mal so viel als die erstere. Das Lignin bildet auch Brenzcatechin, ebenso wie die Huminsäuren; die Zellulose dagegen verhält sich hierin wie die Restkohle, in deren Schmelzwasser sich Brenzcatechin nicht mit Sicherheit nachweisen ließ.

Dies ist nicht der einzige Grund, weswegen ich es mit Fischer für wahrscheinlich halte, daß die Huminsäuren aus Bestandteilen des Lignins hervorgegangen sind. Maßgebend ist für mich, was auch Hoppe-Seyler veranlaßt hat, im Lignin eine wesentlich in Betracht kommende Stammsubstanz der Huminsäuren zu sehen, daß im Lignin in gebundener Form kohlenstoffreiche Carbonsäuren<sup>24)</sup> vorhanden sind, die den Gerbstoffen nahestehen und leicht Phenole liefern. Die Bildung von Huminsäuren aus Gerbstoffen ist ebenfalls von Hoppe-Seyler<sup>25)</sup> näher studiert.

In der Restkohle werden, wie ich glaube, umgewandelte Produkte der ursprünglichen Zellulose zu finden sein, wobei mit Bergius<sup>26)</sup> für den Inkohlungsvorgang Instabilität der Zellulose auch bei gewöhnlicher Temperatur angenommen werden kann, so daß der Zellulosezerfall nur abhängig ist von der Länge der Zeit.

Freilich darf ich hier eine bemerkenswerte Beobachtung nicht verschweigen, die auf eine nahe Beziehung der Restkohle zum Lignin gedeutet werden könnte. Gelegentlich eines gemeinsam mit Herrn Dr. G. Fessel unternommenen eingehenden Studiums der Selbstentzündlichkeit der Braunkohle haben wir gefunden, daß jene für die Kohlenindustrie so fatale Eigenschaft sich bei der Restkohle in gesteigertem Grade vorfindet. Das Bitumen besitzt keine Selbstentzündlichkeit, ebensowenig die sodalöslichen Huminsäuren. Hingegen entzündet die nach Extraktion des Bitumens und der Huminsäuren zurückbleibende hellbraune Restkohle in trockenem Zustande binnen 85 Sekunden, wenn ein 2% Ozon enthaltender, kalter Sauerstoffstrom darüber geleitet wird. Noch etwas schneller (in 45 Sekunden) findet die Entzündung unter diesen Bedingungen statt, wenn die Restkohle vorher mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte behandelt worden ist. Dies ist wohl nur auf die Entfernung des starken, die Entflammung beeinträchtigenden Aschengehaltes durch die Salzsäure zurückzuführen. Dieselbe Eigenschaft hoher Entzündlichkeit zeigt nun aber auch das nach Willstätter z. B. aus Kiefernholz gewonnene Lignin. Es brennt im 2% igen Ozonstrom bereits nach 25 Sekunden.

<sup>17)</sup> Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chemie **10**, 405; Berichte **46** (1914), 2491.

<sup>18)</sup> Vgl. Erdmann, Die Chemie der Braunkohle, Halle 1910, S. 77, Fußnote 2.

<sup>19)</sup> Erdmann und Schäfer, Berichte **43** (1910), 2598; Schäfer, Zur trockenen Destillation von Zellulose, Dissertation, Halle 1909.

<sup>20)</sup> Chem. Zentralbl. 1905<sup>II</sup>, 680.

<sup>21)</sup> Peter Klason, Ber. **55** (1920), 1864.

<sup>22)</sup> Hochfelder, Beiträge zur Kenntnis der Ligninsubstanzen, Dissertation München 1917.

<sup>23)</sup> a. a. O.

<sup>24)</sup> Vgl. Lange, Zeitschr. physiol. Chemie **14** (1890), 15, 217, sowie die wichtige Arbeit von Peter Klason, Berichte **53** (1920), 1864, besonders die Ausführungen über das Carboxyl-Lignin, S. 1870.

<sup>25)</sup> Zeitschr. physiol. Chemie **13** (1889), 85.

<sup>26)</sup> Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle a. S. 1913, S. 43 ff. (Verlag Knapp).

Immerhin ist die Selbstentzündlichkeit oxydabler organischer Stoffe ein von so viel verschiedenen Faktoren chemischer und physikalischer Art bedingter Vorgang, daß man mit weitgehenden Schlußfolgerungen vorsichtig sein muß.

### 3. Bedeutung der Huminsäuren für die Kohlebildung.

Der eigentliche Schlüssel zu dem Vorgang der rezenten und fossilen Kohlebildung liegt in den sodalöslichen Huminsäuren, durch die sich Braunkohle und Steinkohle charakteristisch unterscheiden. Ich habe keinen Zweifel, daß die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale der Humuskohlen aus der Tertiärzeit und dem Carbon nicht bedingt sind durch Verschiedenheit des Pflanzenmaterials. Dieses war chemisch betrachtet im wesentlichen gleichartig. Auch die Zeit, der wichtigste Faktor für die Umbildung des Torfes in Braunkohle, hat nicht die gleiche Bedeutung für die Bildung von Steinkohle aus Braunkohle. Wohl aber der höhere Druck und vor allem die höhere Temperatur durch die Erdwärme. Die Berücksichtigung der größeren Erdwärme infolge Überdeckung durch die jüngeren geologischen Schichten hat in jüngster Zeit volle Aufklärung der Rätsel gebracht, die für den Aufbau der Kalisalzlager und die „Paragenese“ der Zechsteinsalze nach den van 't Hoff'schen Untersuchungen noch bestanden. Der gleiche Faktor muß für die Erklärung der Steinkohlenbildung aus Braunkohle herangezogen werden. Wenn für das Einsinken der Salzlager der Zechsteinzeit eine Tiefe von 5000–6000 m und dementsprechend — bei Annahme einer geothermischen Tiefenstufe von  $3^{\circ}$  für 100 m — eine Temperatur von etwa  $180^{\circ}$  festgestellt werden konnte, so muß für die Carbonzeit in der Regel eine weit höhere Überlagerung und daher eine Temperatur zwischen 200

und  $300^{\circ}$  in Betracht kommen, während die tertiäre Braunkohle höchstens wohl mit 250 m Gesteinsschichten überdeckt und daher einer höheren Erwärmung nicht ausgesetzt gewesen ist.

Zwischen  $225^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  nun zersetzt sich die Huminsäure der Braunkohle unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Methan, den Gasen, die sich so oft in den Steinkohlenflözen eingeschlossen finden. Bei viel höherer Temperatur erst destilliert Phenol und flüssiger Teer ab.

Die Gasentwicklung beginnt langsam bereits unterhalb  $250^{\circ}$ . Sie betrug bei einem aus Schmelzkohle hergestellten bitumenfreien Präparat bis  $300^{\circ}$  112 Cc, von  $300^{\circ}$ – $340^{\circ}$  144 Cc Gas aus 14 g trockener Huminsäure. Entfernt man Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, so herrscht das Kohlendioxyd in dem Gasgemisch stark vor, so daß auf 10 g Huminsäure über 70 Cc  $\text{CO}_2$  kommen. Methan entwickelt sich bis  $300^{\circ}$  in einer Menge von 4,3 Cc, von  $300^{\circ}$ – $340^{\circ}$  werden noch 1,9 Cc entbunden, im ganzen also 6,2 Cc aus 10 g Huminsäure.

Der erhitzte Rückstand der Huminsäuren färbt heiße Sodalösung nicht mehr braun.

Der Schwelprozeß der natürlichen Huminsäuren wird in meinem Laboratorium weiter untersucht.

Durch die bisherigen experimentellen Feststellungen läßt sich bereits das Verschwinden der Huminsäuren in der Steinkohle durch Erdwärme leicht erklären. Unter dem Einfluß höherer Temperatur und hohen Druckes, entsprechend den schönen Versuchen von Bergius, ist die Steinkohle aus Braunkohle entstanden zu denken.

Bei Ausführung dieser Arbeit bin ich durch die Herren Dr. G. Fessel und stud. chem. Schwalenberg in dankenswerter Weise unterstützt worden. Herr Studiosus Schwalenberg wird die Einzelheiten seiner Untersuchung später veröffentlichen.

## VOM ROHBRAUNKOHLN-NEBENERZEUGNIS-GENERATOR.

Vortrag, gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie am 21. Mai 1921.

VON DR. K. BUBE, HALLE A.S.

Der Braunkohlen-Nebenerzeugnis-Generator ist zur Genüge behandelt worden, in Fachzeitsungen und vor allem auch in den technisch-wirtschaftlichen Teilen von Tageszeitungen, manchmal nicht sehr treffend. Da ein Teil dieser Aufsätze von am Bau interessierten Firmen inspiriert ist, ein anderer die gute Absicht des Volkswirts verrät und sich ohne Zuständigkeit oder der technischen Ausführbarkeit auf die ersteren stützt, mag es angehen, ihn auch einmal vom Standpunkt dessen zu behandeln, der damit arbeiten und sein Erzeugnis, den Braunkohlen-Generatorteer, verarbeiten soll.

Die Frage der Vergasung von Rohbraunkohle mit Nebenerzeugnisgewinnung könnte als gelöst erscheinen, nachdem man in einer Nummer einer bekannten Fachzeitschrift von 13 Firmen dazu geeignete Einrichtungen angezeigt findet. Man könnte sich damit abfinden, daß die Frage daraufhin vielfach als gelöst angesehen wird, wenn der wichtigen Sache damit gedient wäre. Leider wird dadurch der unleidliche Zustand verlängert, indem an Mißerfolge mehr Mittel verschwendet werden, als zur Entscheidung oder Lösung nötig erscheinen möchten. Es ist unbehaglich, immer wieder zu neuen Patenten und Konstruktionen Stellung nehmen zu müssen, bei denen man sieht, daß

die aufgewandte Mühe nur einen Teil vieler abhängiger Bedingungen löste, die ob ihrer Abhängigkeit für das Ganze wertlos sind. Dies um so mehr, als unzulängliche Konstruktionen und entsprechende Erfahrungen die Begeisterung für die große Frage schon recht gedämpft haben.

Es darf daran erinnert werden, daß vor wenigen Jahren die Marine schnell viel Öl brauchte, dessen Bezug vom Ausland unterbunden war. Schwelereien in zureichendem Ausmaß zu bauen, erschien wegen der baulichen Schwierigkeiten und des Anfalls großer Koksmengen ohne bestimmte Absatzaussichten nicht geraten. Man gedachte des Rohkohlegenerators, der Nebenprodukte schon immer lieferte, und man nahm sich vor, die Einrichtungen, die Heizgas als Haupterzeugnis lieferten und Teer nebenher ergaben, als solche auszubauen, deren Hauptberuf es war, Teer zu liefern. Diejenigen, die erklärten, das zu können, erfüllten ihre Versprechungen teilweise, indem sie wenigstens Brikettgeneratoren für Teergewinnung bauten, die nach einigen Schwierigkeiten erhebliche Mengen Teer geliefert haben; den Rohkohlen-Nebenerzeugnis-Generatoren war der Erfolg versagt, wie z. B. die 48 Generatoren im Geiseltal beweisen, die keinen Teer liefern.