

Umkehren der Flasche vervollständigt. Wichtig für die Zuverlässigkeit der Eichung ist: homogene Gasmischung und Gleichheit der Temperatur des Flascheninhaltes mit jener des Versuchsraumes. Man verbindet nun die Gasableitungsrohre mit dem Interferometer und läßt Quecksilber in langsamem Strome in die Flasche einfließen. Der ganze Gasweg zur Kammer soll aus dicht aneinanderschließenden Glasröhren mit gutschließenden Gummiverbindungen bestehen.

Auf die beschriebene Art wurde das Interferometer für Äther und Alkohol geeicht. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle enthalten und beziehen sich auf die Anzahl g/cbm, die ein Trommelteil anzeigt. Zum Vergleich sind die aus Tabelle II entnommenen Werte unter „berechnet“ angefügt.

Tabelle III.

Äthyläther			Äthylalkohol		
Trommel-teile	gefunden	berechnet	Trommel-teile	gefunden	berechnet
128	0,388	0,386	71	0,530	0,520
368	0,385	0,382	91	0,525	0,520
512	0,380	0,380	107	0,520	0,520
520	0,376	0,379	132	0,530	0,520
564	0,380	0,378	147	0,520	0,520
812	0,372	0,374			
1013	0,371	0,370			
1073	0,366	0,369			
1312	0,364	0,365			

#### d) Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit aktiver Kohle gegen Dämpfe und Gase.

##### A. Methode I.

###### a) Meßmethode.

Zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit der aktiven Kohle konnte nur eine dynamische Methode in Anwendung kommen, da es sich im vorliegenden Fall um Dampf-Luft-Gemische und nicht um reine Gase oder Dämpfe handelte, wie sie die Mehrzahl der früheren Autoren benutzt haben. Diese hatten die in Betracht kommenden Drucke statisch gemessen und die adsorbierten Mengen aus den verminderten Gasvolumina berechnet. Bei der ersten Reihe der Versuche wurde nun ein dynamisches Verfahren gewählt, das im wesentlichen darin bestand, ein Dampf-Luft-Gemisch von bekannter Zusammensetzung durch eine Kohleschicht bis zu deren Sättigung zu leiten und die Gewichtszunahme der Kohle durch Wägung zu ermitteln. Setzt man dieses Verfahren mehrerenmal bei konstant gehaltener Temperatur und steigenden Dampfkonzentrationen fort, so erhält man eine Beziehung zwischen den Drucken des adsorbierten Stoffes, kurz mit Adsorptionsdruck bezeichnet und der adsorbierten Menge. Man kann auf diese Weise die Adsorptionsisothermen für ein bestimmtes Adsorptionsmittel und einen bestimmten Stoff ermitteln. Der eben beschriebene Weg wurde bei Messung organischer Stoffe durch die Anwendung des Gas-Interferometers nach Haber-Löwe bequem gangbar. Es konnte damit die Messung der niedrigen Drucke von wenigen mm Hg bis Bruchteilen eines mm Hg ermöglicht werden, die in den in der Technik anfallenden Gasgemischen am häufigsten vorkommen. So entspricht z. B. ein Äthergehalt von 10 g für je 1 cbm Luft einem Ätherdampfdruck von 2,42 mm Hg.

##### 1. Bestimmung des Adsorptionsvermögens aktiver Kohle gegenüber Wasserdampf.

Die interferometrische Messung der verhältnismäßig kleinen Wasserdampfdrücke, etwa nach Art der weiter unten beschriebenen Methoden 2 und II war wegen des geringen Unterschiedes im Brechungsvermögen, Wasserdampf gegen Luft (0,0136) und Wasserdampf gegen Wasserstoff (0,0154) bei dem zur Verfügung gestandenen kleinen Interferometer mit 10 cm Gaskammer nicht zu verwenden. Ein langsamer Luftstrom wurde deshalb durch Schwefelsäure mit bekannter Wasserdampftension geleitet (vgl. Regnault, Ann. chim. phys. [3], 15, 179 [1845]; Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 272 [1889]; Helmholtz, Wied. Ann. 27, 532 [1886]; Bronstedt, Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 693 [1909] und kritische Beurteilung dieser Ergebnisse durch R. E. Wilson, Ind. and. Engin. Chem. 13, 326 [1921]) und dann durch ein mit der aktiven Kohle beschicktes Röhrchen geführt. Die Gewichtszu- oder -abnahme wurde durch Wägung bestimmt und der Gasstrom solange durchgeführt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Es wurde Sorge getragen, daß das Adsorptionsgefäß und die mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche genau die gleiche Temperatur besaßen, da andernfalls nicht einwandfreie Ergebnisse erzielt worden wären. Der absolute Wert der Wasserdampftension steigt mit der Temperatur sehr stark an, während die relative Feuchtigkeit der mit Schwefelsäure und aktiver Kohle im Gleichgewicht befindlichen Luft sich nur unwesentlich ändert. Die von der Kohle aufgenommene Wassermenge ist in erster Linie abhängig von der relativen Feuchtigkeit der übergeleiteten Luft, die durch die vorstehend angegebene Versuchsanordnung eindeutig bestimmt ist. Die Luft wurde durch zwei hintereinander geschaltete Schraubenwaschflaschen von Greiner-Friedrichs

(Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 252 [1919]) geleitet, die in ein verschlossenes Metallgefäß, das sich in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Trog befand, gestellt wurden. Die aktive Kohle wurde in das Aufsatzzröhren der Austrittswaschflasche eingefüllt und die Gewichtsdifferenzen der nur 0,1 g betragenden Kohlemenge mit einer geeigneten Wage auf 0,1 mg genau bestimmt. Die Untersuchungen von van Bemmelen (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 233 [1897]; 59, 225 [1908]; 62, 1 [1909] und Bachmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 79, 202 [1912]) ließen ein unterschiedliches Verhalten erwarten, je nachdem die trockene Kohle gewässert, oder die feuchte Kohle entwässert wurde.

Tabelle IV.

Wässerung			Entwässerung		
Prozent-gehalt der Schwefel-säure	Wasser-dampf-tension in Prozenten des Sättigungs-drucks	auf-genom-menes Wasser in Prozenten	Prozent-gehalt der Schwefel-säure	Wasser-dampf-tension in Prozenten des Sättigungs-drucks	auf-genom-menes Wasser in
70,4	2,2	0,3	—	100	44,3
62,06	10,0	1,0	18,56	90,0	43,4
53,3	29,0	1,9	25,75	81,5	43,0
49,0	37,0	3,0	32,10	71,0	40,0
45,4	44,8	6,0	36,6	63,0	38,1
41,7	52,8	11,3	41,7	52,8	31,7
36,6	63,0	15,4	45,4	44,8	9,33
32,10	71,0	26,9	57,5	20,5	1,26
25,75	81,5	37,2	62,0	10,0	0,97
18,56	90,0	43,4	70,4	2,2	0,6
—	100,0	44,3	77,5	0,7	0,3
—	—	—	100	—	—

Tatsächlich wurde, wie aus Tabelle IV und Fig. 1 hervorgeht, das Auftreten der erwarteten Hysteresis beobachtet. Das Durchleiten der Luft geschah mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2–3 Liter je Minute, auf 1 g angewandte Kohle gerechnet. Zur Er-

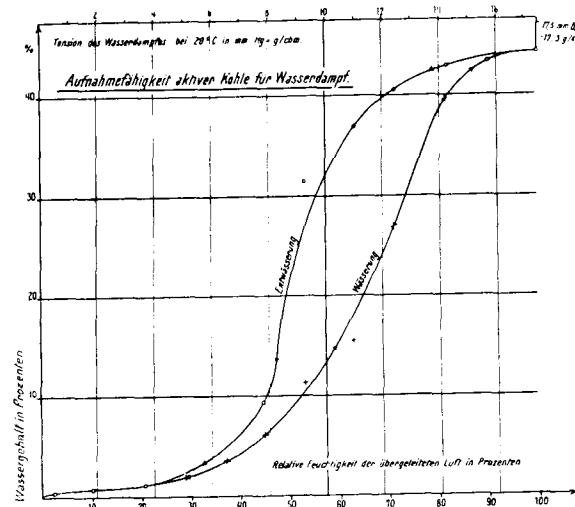


Fig. 1.

reichung des Gleichgewichts waren in der Regel 100–200 Liter Luft nötig, das ist ein Mehrfaches der theoretischen Menge. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil daraus das überaus träge Verhalten der Kohle gegenüber Wasserdampf, gleichgültig, ob im Sinne der Wasser-aufnahme oder der Wasserabgabe, ersichtlich wird. (Fortsetzung folgt.)

## Über kupfersaures Natrium.<sup>1)</sup>

Von ERICH MÜLLER.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 21. Mai 1921, in der Fachgr. f. anorgan. Chemie.)

(Eingeg. 28. 6. 1921.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung in Hannover machte ich Mitteilung über die Löslichkeit des blauen Kupferhydroxydes in starker Natronlauge (Ztschr. f. angew. Chem. 33, I, 303 [1920]). Ich zeigte, daß diese zu tiefblauen Lösungen von beträchtlichem Kupfergehalt führt, die aber in hoher Konzentration nicht beständig sind. Sie lassen mit der Zeit einen braunen Niederschlag fallen und auch überschüssig zugesetztes Kupferoxyd wandelt sich in diesen um. Der braune Niederschlag besteht nicht aus CuO, sondern enthält chemisch gebundenes, nicht im stöchiometrischen Verhältnis zum Cu stehendes Wasser. Er ist als eine feste Lösung von CuO und Cu(OH)<sub>2</sub> aufzufassen, die im Gleichgewicht mit der flüssigen Lösung steht. In dem Maße, wie deren Kupfergehalt

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Fr. Ilse Ernst.

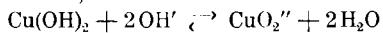
mit der Zeit abnimmt, tut es auch ihr Gehalt an Wasser, und es strebt die Zusammensetzung des Bodenkörpers mit der Zeit der des CuO zu.

Diese Umwandlung des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  erschwert die Bestimmung seiner Löslichkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lauge. Denn wenn man  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit der Lauge bis zum Gleichgewicht schüttelt, so entspricht die in Lösung gegangene Menge Cu nur dann der Löslichkeit des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , wenn wenigstens etwas von ihm umgewandelt als Bodenkörper vorhanden ist. Durch Anwendung gewisser Kautelen, besonders durch schnelles Arbeiten, gelang es aber, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und ich konnte damals ein Diagramm über die Beziehung von Laugenkonzentration und Löslichkeit des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  geben, aus dem hervorging, daß zunächst mit Steigerung der ersten die letztere zunahm, oberhalb 15 n aber ein plötzlicher Abfall in der Löslichkeit eintrat.

Für den ansteigenden Ast der Löslichkeitskurve galt ungefähr die Beziehung

$$\frac{\text{C}^2\text{NaOH}}{\text{CCu}} = k,$$

woraus geschlossen wurde, daß das Kupfer in der Lauge als komplexes Ion enthalten sei, welches sich nach



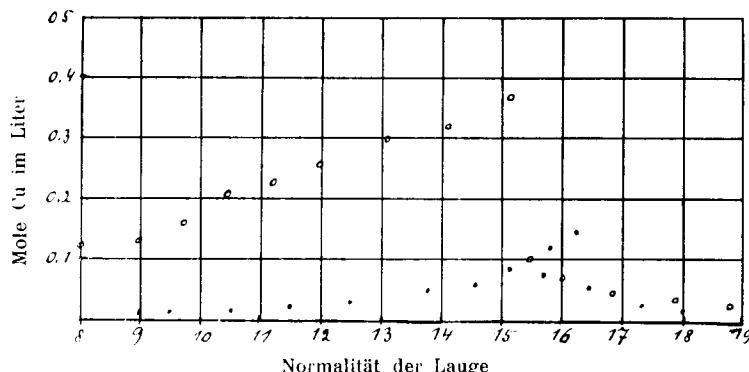
bildet. Denn ein solches Gleichgewicht verlangt Konstanz dieses Verhältnisses, wenn man die Gesamtkonzentration des Cu gleich der des  $\text{CuO}_2''$  und die des NaOH gleich der des  $\text{OH}'$  setzt.

Bezüglich des abfallenden Astes der Löslichkeitskurve äußerte ich folgende Vermutung. Unter dem Einfluß der stärksten Laugen erleidet das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  eine Modifikationsänderung derart, daß seine Löslichkeit geringer wird; denn dann kann vorstehende Beziehung nicht mehr gelten, weil für sie die Gegenwart festen Kupferhydroxydes konstanter Löslichkeit Voraussetzung ist.

Inzwischen wurde diese Vermutung geprüft.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wurde mit starker Lauge behandelt und danach seine Löslichkeit in verdünnter bestimmt. Wäre eine Modifikationsänderung eingetreten, so hätte nun seine Löslichkeit geringer sein müssen als vor der Behandlung mit der starken Lauge. Dieses traf nicht zu und es mußte nach einer anderen Erklärung gesucht werden.

Zu dem Ende wurde wiederholt die Löslichkeit von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sowohl wie von CuO in Lauge über ein größeres Konzentrationsintervall bestimmt. Die Resultate bringt das Bild 1. Für das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

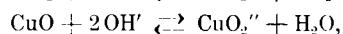
Bild 1.



[Kreise] ergibt sich danach keine kontinuierliche Löslichkeitskurve; der aufsteigende Ast bricht vielmehr bei einer bestimmten Laugenkonzentration ab, und bei den starken Laugen beobachtet man einen selbständigen, sanft absteigenden Ast. Zwei analoge Löslichkeitskurven finden sich beim CuO [Punkte], wo sie sich schneiden. Die absteigenden Teile fallen bei beiden fast zusammen. Für den Anstieg gelten nahezu die Beziehungen

$$\text{I. } \frac{\text{C}^2\text{NaOH}}{\text{CCu}} = k_1 \text{ und II. } \frac{\text{C}^2\text{NaOH}}{\text{CCu}} = k_2$$

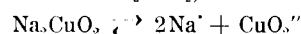
gemäß  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}' \rightleftharpoons \text{CuO}_2'' + 2\text{H}_2\text{O}$  und



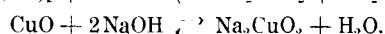
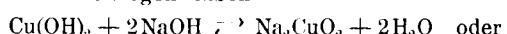
für den Abstieg

$$\text{III. } \text{C}^2\text{NaOH} \cdot \text{CCu} = k_3.$$

Letzte Beziehung müßte bestehen, wenn als Bodenkörper nicht CuO oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , sondern festes  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ , also das Gleichgewicht



vorläge. Unter dem Einfluß der starken Lauge würden dann folgende Umwandlungen sich vollzogen haben:



Demnach liegen die Verhältnisse so, wie es idealisiert im Bilde 2 zum Ausdruck kommt.

DF Gleichgewicht zwischen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  fest und Lösung

AZ " " " CuO " " "

CG " " "  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  " " "

Die zwei Schnittpunkte

E Gleichgewicht zwischen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  fest und Lösung

B " " " CuO " " "

Für E gelten die Beziehungen I und III, woraus folgt  $\text{C}_{\text{NaOH}} = \sqrt[4]{k_1 k_3}$

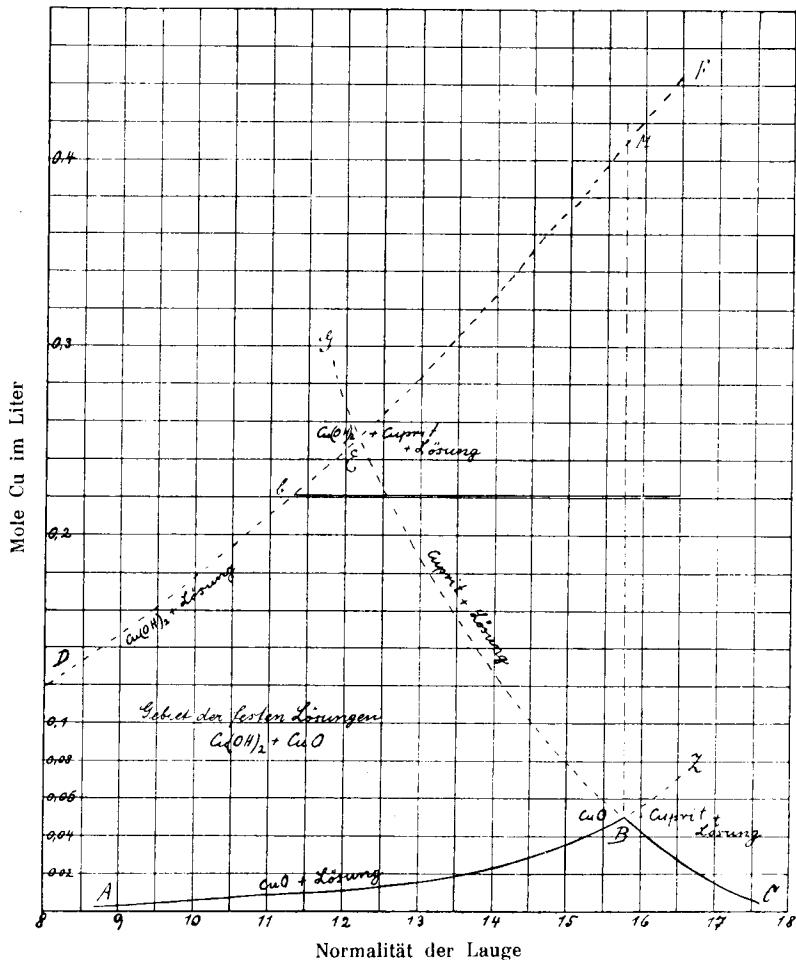
" B " " " II " " "  $\text{C}_{\text{NaOH}} = \sqrt[4]{k_2 k_3}$

was bedeutet, daß festes Cuprit sowohl neben  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wie neben CuO nur bei einer einzigen Konzentration an NaOH bestehen kann. In E und B haben wir mithin zwei Umwandlungspunkte

Cuprit  $\rightleftharpoons$  Hydroxyd und  
Cuprit  $\rightleftharpoons$  Oxyd

vor uns.

Bild 2.



Stabilen Gleichgewichten entspricht nur der Kurvenzug ABC, alle anderen kommen metastabilen Gleichgewichten zu.

Insonderheit folgt, daß das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  unter jeder Lauge unbeständig ist. Oberhalb M wandelt es sich in Cuprit um, unterhalb in CuO, und zwar zwischen M und E zunächst in Cuprit und dieses wieder in CuO, unterhalb E in Oxyd.

Zwischen DE und AB liegt aber das ganze Gebiet der metastabilen festen Lösungen von CuO und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und erst über diese erfolgt, wie ich früher zeigte, stufenweise allmählich der Übergang vom Hydroxyd in Oxyd, wobei der stabile Endzustand bei gew. Temp. scheinbar nicht in endlicher Zeit erreicht wird. Das auf BC im stabilen Gleichgewicht vorhandene Cuprit hat eine ähnlich blaue Farbe, wie das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Während nun letzteres mit Laugen unterhalb einer Konzentration B schwarz wird, indem es in Oxyd übergeht, scheint es mit Laugen höherer Konzentration als B unverändert zu bleiben, während es doch tatsächlich in Cuprit verwandelt wird. Schwarzes CuO wird dagegen bei längerem Schütteln mit Laugen höherer Konzentration als B blau, indem es sich in Cuprit umwandelt, was den Eindruck erweckt, als ob es in Hydroxyd übergehe.

Stellt man sich eine Lösung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  der Zusammensetzung b (Bild 2) her, die metastabil, aber doch einige Zeit beständig ist und setzt festes NaOH hinzu, so bewegt man sich in dem Maße, wie letzteres sich löst, auf einer Parallelen zur Abszissenachse nach rechts und gelangt in das Gebiet der übersättigten Cupritlösungen. Man beobachtet dabei in der Tat das Ausfallen des blauen Cuprites. Wie man also aus einer hochkonzentrierten NaCl-Lösung durch Zusatz der das gleiche Cl-Ion enthaltenden konzentrierten Salzsäure festes NaCl ausfällt kann, so aus einer  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ -Lösung durch die das gleiche Na-Ion bildende NaOH festes Cuprit.

Während Laugen kleinerer Konzentration als B mit CuO ge-schüttelt ihren Titer nicht merklich verändern, tun dieses solche von

höherer Konzentration, wie sich leicht feststellen läßt, weil nach

$$\text{CuO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CuO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

das Oxyd einen Teil der Lauge neutralisiert.

Wie schon erwähnt, unterscheidet sich das Cuprit vom  $\text{Cu(OH)}_2$  in der Farbe nur wenig, wenn es aus letzterem unter Lauge gebildet wurde. Deutlich unterschieden, und zwar kristallisiert, kann man es erhalten, wenn man es unter der Lauge, in der es entstanden ist, erwärmt und erkalten läßt<sup>2)</sup>. Sein chemisches Verhalten weicht von dem des Hydroxydes stark ab.  $\text{Cu(OH)}_2$  kann man leicht durch Waschen mit Wasser reinigen, es wird in dem Maße beständiger, wie man es von Natronlauge befreit. Cuprit ist dagegen nur unter starker Lauge beständig und geht beim Waschen mit Wasser bald in Oxyd über. Die vorgezeigten Kristalle sind nach Schleudern unter Kohlensäureausschluß auf dem Tonteller von der anhaftenden Lauge befreit worden. Dieses gelingt indessen nicht so vollkommen, daß eine anschließende Analyse sicheren Aufschluß über das Verhältnis von Na zu Cu in den Salze geben und zwischen den Formeln  $\text{NaHCuO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  entscheiden kann. Jedenfalls ist erwiesen, daß sich ein festes kupfersaures Natrium bildet, welches mit seiner blauen Lösung im Gleichgewicht steht und damit auch, daß das Kupfer in den blauen Lösungen nicht kolloid, sondern als komplexes Ion sich vorfindet.

[A. 151.]

## Die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle.

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

(Diskussionsrede, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Stuttgart 1921, in der Fachgruppe für Brennstoffe und Mineralölchemie.)

(Eingeg. 30.6. 1921)

Die von Fischer und Schrader<sup>1)</sup> vertretene Ansicht, nach welcher die Kohlen hauptsächlich aus dem Lignin und nicht aus der Cellulose der Pflanzen entstehen, geht von der bisher nirgends einwandfrei bewiesenen Voraussetzung aus, daß dem Lignin aromatische Natur zukommt. Insbesondere fehlt jeder Beweis für die aromatische Natur des nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister mit hochkonzentrierter Salzsäure gewonnenen „isolierten Lignins“, in dessen Molekül, soweit man davon überhaupt sprechen kann, das Kohlenstoffgerüst des ursprünglichen Lignins des Holzes kaum wesentlich verändert sein dürfte, während alle anderen Isolierungsverfahren das Lignin mehr oder minder weitgehend verändern. Ich will nur kurz hervorheben, daß die Oxydation des „isolierten Lignins“ mit den verschiedensten Mitteln immer nur zur Oxalsäure, niemals aber zu irgendeinem aromatischen Körper führte, daß ferner weder seine Nitrierung noch seine Sulfurierung möglich war.

Wenn auch Fischer und Schrader die Ergebnisse der Druckoxydation des Lignins als beweisend für seinen aromatischen Charakter ansehen, so kann man bei den erzielten Ausbeuten — aus 100 g Lignin entstanden nach ihren Angaben etwas Benzoesäure und mehrere Gramm Isophthalsäure, aus Cellulose jedoch nur Spuren von Benzolkarbonsäuren und Furan — diesen Beweis kaum als gelungen bezeichnen, zumal bei der angewandten hohen Versuchstemperatur von 400° die Bildung von aromatischen Körpern aus aliphatischen recht wohl denkbar erscheint. Außerdem kann man bei dieser Arbeitsweise Lignin und Cellulose kaum in Vergleich setzen, ebensowenig wie etwa die Cellulose mit den aus ihr durch Abbau und folgende Anhydrisierung und Ameisensäureabspaltung künstlich erhaltenen Huminstoffen, die mit Cellulose gar nichts mehr zu tun haben.

Nach der Ansicht von Fischer und Schrader geht das Lignin der Pflanze in Humin und dieses durch Inkohlung in Braunkohle und Steinkohle über, wobei die von ihm angenommene aromatische Struktur des Lignins „selbst noch in der Steinkohle“ erhalten bleiben soll. Im Gegensatz hierzu vertrete ich die Ansicht, daß die Kohle aromatischen Charakter besitzt, obwohl das pflanzliche Material, aus dem sie entstanden ist, im wesentlichen nicht aromatische Natur ist. Vielmehr vollzieht sich bei der Bildung der Kohlen unter dem Einfluß von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in langen Zeiträumen augenscheinlich die Umwandlung ursprünglich nicht aromatischer Substanzen in aromatische Körper.

Ebensowenig kann ich irgendeinen Beweis für den aromatischen Charakter der nach Fischer und Schrader aus dem aromatischen Lignin entstandenen Humussubstanz darin sehen, daß sich Bakterien auf ihr nicht entwickeln können, was nach ihrer Ansicht der Fall sein müßte, wenn sie aus der Cellulose stammte; geben doch auch die aus der Cellulose künstlich erhaltenen Huminstoffe keine Nährböden für Bakterien mehr ab, weil sie eben keine Kohlehydrate mehr sind. Auch die Bildung des Humins aus dem Lignin erscheint mir wenig wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> Kristalle wurden vorgezeigt.

<sup>1)</sup> In meinem Vortrag „Zur Kenntnis der Lignin- und Huminstoffen“, Zeitschr. f. angew. Chemie, laufender Jahrgang, S. 290, habe ich versehentlich unterlassen, den Namen des an der von mir zitierten Arbeit (Anmerkung 13) Brennstoffchemie 2, 37 [1921] beteiligten Mitarbeiters von Herrn Geh.-Rat Fischer, Herrn Dr. Schrader, zu erwähnen. Herr Dr. Schrader legt besonderen Wert auf die Feststellung, daß die Entstehungstheorie der Kohlen aus dem Lignin auch gedanklich in durchaus gemeinsamer Arbeit mit Herrn Geh.-Rat Fischer entstanden ist.

Nachdem ich mich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der Lignin- und Huminstoffen befaßt habe, möchte ich die Ergebnisse meiner Arbeiten, über die ich in der Fachgruppe für organische Chemie noch eingehender sprechen werde<sup>2)</sup>, kurz dahin zusammenfassen, daß die Vorgänge der Lignin- und Huminbildung gewisse Ähnlichkeiten miteinander haben. Der Ligninbildung im lebenden Organismus der Pflanze entspricht die Huminbildung aus abgestorbenem pflanzlichem Material bei der Vertorfung. Lignin und Humin entstehen ebenso wie die Cellulose im wesentlichen aus den Kohlehydraten der Pflanze. Diese an und für sich durchaus naheliegende Annahme hat sich offenbar deshalb nicht durchsetzen können, weil dem Lignin in der Literatur — nach meiner Meinung mit durchaus unzureichender Begründung — immer wieder aromatische Natur zugeschrieben wird. Wirft man nämlich die Frage auf, in welcher Weise sich wohl die Bildung des Lignins in der Pflanze abspielt, so wird man annehmen müssen, daß es aus den löslichen Kohlehydraten entsteht, welche der Pflanze als erste Assimilationsprodukte in reichem Maße zur Verfügung stehen, und nicht aus aromatischen Stoffen, die bekanntlich — von einigen wenigen, hier belanglosen Ausnahmen abgesehen — nur in äußerst geringen, häufig geradezu verschwindenden Mengen im pflanzlichen Organismus auftreten.

Während jedoch die Cellulose lediglich ein Anhydrisierungsprodukt dieser Kohlehydrate darstellt, sind Lignin und Humin Stoffe, die zwar auch unter — hier allerdings ganz anders verlaufender, viel weitgehender — Anhydrisierung aus den Pentosen und Hexosen entstehen, aber gleichzeitig Reduktionsprodukte derselben sind. Dean während in den Kohlehydraten das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff 2:1 ist, ist dieses Verhältnis beim Lignin etwa 2:0,6 und beim Humin etwa 2:0,8. Bei dieser Sachlage sind die Huminstoffen keinesfalls als Oxydationsprodukte der Kohlehydrate aufzufassen, wie Eller und Koch<sup>3)</sup> annehmen, die aus Phenolen durch Oxydation mit den natürlichen Huminstoffen identische Produkte erhalten haben wollen, in denen aber Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis von 4:3 stehen.

Die Bildung des Humins aus dem Lignin müßte jedoch ein Oxydationsvorgang sein, der unter den Bedingungen der Vertorfung kaum anzunehmen und auch schon aus dem Grunde um so weniger wahrscheinlich ist, als die Oxydation des Lignins sehr leicht vonstatten geht und glatt zur Oxalsäure führt, ohne daß mir bisher, selbst bei ganz milder Oxydation die Fassung eines anderen Oxydationsproduktes gelungen wäre.

Aus dieser Überlegung heraus halte ich die Bezeichnung „Huminsäure“ für das aus Lignin von Fischer und Schrader durch Erhitzen mit Kalilauge unter Druck erhaltene Produkt und ebenso für die aus den Ablaugen des alkalischen Holzaufschlusses mit Mineralsäuren fällbare Substanz für unzutreffend. Beide wären richtiger mit „Ligninsäure“ zu bezeichnen, in der nach meinen Untersuchungen ein sehr weitgehend verändertes und abgebautes Lignin vorliegt. Huminsäure und Ligninsäure unterscheiden sich unter andern ganz wesentlich durch den Methoxylgehalt. Letztere enthält Methoxyl, die Huminsäure dagegen nicht. Damit erklärt sich auch der von Fischer und Schrader im Gegensatz zu den künstlichen methoxylfreien Huminen bei den natürlichen Huminsäuren gefundene Methoxylgehalt. Die natürlichen Huminsäuren sind eben keine reinen Huminstoffe, sondern ein Gemenge von Lignin und Humin, in welchem ohne Zweifel der Huminanteil überwiegt, wie sich aus dem von Fischer angeführten Beobachtungsmaterial ohne weiteres ergibt.

Die von Fischer und Schrader entwickelten Ansichten über die Anreicherung des Lignins mit dem zunehmenden Alter des Torfes lassen sich unschwer aus ihren eigenen Angaben widerlegen. Als Beweis der Richtigkeit ihrer Anschauungen führen sie einerseits den mit zunehmender Tiefe des Torfes steigenden Methoxylgehalt an, der in tieferen Schichten allerdings wieder zurückgeht, anderseits die dauernde Zunahme der in hochprozentiger Salzsäure unlöslichen Anteile des Torfes. Nun steht jedoch der Methoxylgehalt des Torfes in einem augenfälligen Mißverhältnis zu der Menge des Salzsäureunlöslichen, wenn letzteres lediglich, wie Fischer und Schrader annehmen, aus dem Lignin entstanden sein soll. Das Lignin der pflanzlichen verholzten Substanz enthält etwa 15%  $\text{OCH}_3$ , so daß in der obersten Torfschicht der Oxymethylzahl von 0,49% entsprechend nur etwa 3,3% Lignin enthalten sein können. Aber selbst wenn wir die Annahme machen, daß die eine der beiden von mir im Lignin festgestellten zwei Methoxylgruppen bei der Vertorfung verseift wird, würde die gefundene Methoxylzahl immer erst einen Gehalt von etwa 7% Lignin in der obersten Torfschicht entsprechen. Die Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure ergibt jedoch 29,5% Unlösliches, so daß rund 75% des Unlöslichen aus einem anderen Bestandteil der Pflanze gebildet sein müssen. Denn eine weitgehendere Entmethylierung des Lignins ist, auch nach den im Fischerschen Institut ausgeführten Abspaltungsversuchen des Methylyls, unter den Bedingungen der Vertorfung nicht anzunehmen.

Es gelingt allerdings, die eine esterartig gebundene Methoxylgruppe des Lignins zu verseifen, jedoch geht diese Verseifung nicht so leicht vonstatten, daß man sie schon in den oberen Schichten des Torfes ohne weiteres annehmennen könnte. Dagegen läßt sich das Fallen des Methoxylgehaltes in den tieferen Torfschichten mit der Abspaltung

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem., laufender Jahrg., S. 289.

<sup>3)</sup> Ber. 53, 1469 [1920].