

Die Struktur der Huminsäuren und Kohlen.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 5./8. 1921)

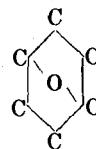
In Nr. 53 dieser Zeitschrift teilt E. Erdmann mit, daß sich natürliche Huminsäure beim Erhitzen auf 225–300° unter Entwicklung von Kohlensäure (sowie wenig Methan) zersetzt und gleichzeitig ihre Löslichkeit in heißer Sodalösung verliert. Über die gleiche Reaktion ist von mir seit 1919 schon mehrfach berichtet worden, was Erdmann wohl entgangen ist. In meiner ersten Mitteilung¹⁾ (Asphalt und Kohle) wurde angegeben, daß Huminsäure beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf ihre Löslichkeit in Ammoniak verliert und in ein neutrales Produkt übergeht, das sich der Braunkohle ähnlich verhält. Die Umsetzung verläuft, wie ein Jahr später in „Die Vorstufen der Asphalte und Kohlen“ festgestellt²⁾ wurde, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser. Über die für Eintreten der Reaktion erforderliche Temperatur heißt es in der dritten Abhandlung „Die Synthese der Humine und Huminsäuren“³⁾, „daß die genannten Säuren beim vorsichtigen Erhitzen auf 250°, z. B. in Gegenwart überhitzten Wasserdampfes, neben Wasser erhebliche Mengen Kohlensäure abspalten“. Die Gegenwart des Wasserdampfes ist also nicht erforderlich. Am Schlusse der Mitteilung wird bemerkt: „Das beim Erhitzen von Huminsäure auf 250° unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser erhaltene ammoniakunlösliche Produkt zeigt im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der Hauptbestandteil der Braunkohle. Über die Formulierung der Abspaltungsreaktion wird später berichtet werden.“ Diese Formulierung kann natürlich erst erfolgen, wenn die Struktur der Huminsäure feststeht. Nach meiner Auffassung enthält Huminsäure (sowie die aus ihr entstehende Braun- und Steinkohle) einen polymerisierten peri-Difuranring, ihr saurer Charakter ist auf Carboxylgruppen zurückzuführen. Fischer und Schrader behaupten dagegen⁴⁾, natürliche Huminsäure habe aromatische Struktur, zeige phenolartigen Charakter und enthalte keinen Furankern; sie gehen davon aus, daß die Muttersubstanz der Huminsäure nicht, wie bisher zumeist angenommen wurde, die Cellulose, sondern das Lignin sei, dem nach Klason aromatische Struktur zukomme.

Die Ausführungen von Fischer und Schrader haben aber lebhaften Widerspruch erfahren, sowohl vom biologischen wie vom chemischen Standpunkte aus. Keppeler⁵⁾ hat darauf hingewiesen, daß die zugunsten der Ligninhypothese angenommene weitgehende Zersetzung der Cellulose durch Bakterien den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Erdmann⁶⁾ betont, daß gegen den Cellulosezerfall die oft völlig erhaltene Holzstruktur und das mikroskopisch stets nachweisbare Pseudozellengewebe spreche. „Wäre in den Mooren die Cellulose durch biologische Prozesse vollkommen gelöst worden, so müßte auch eine vollständige Mazeration eingetreten und das Material zerfallen sein. Dies ist nicht der Fall.“ Klever⁷⁾ und Jonas⁸⁾ sehen im Gegensatz zu Fischer hauptsächlich in der Cellulose die Muttersubstanz der Huminsäuren. Jonas nimmt sowohl in den Huminsäuren, wie auch im Lignin einen Furankern an. Ein solcher Kern liegt auch schon der älteren Greenschen Ligninformel⁹⁾ zugrunde.

Als besonders beweisend für ihre Anschauungen bezeichnen Fischer und Schrader die Ergebnisse der Druckoxydation. Bei dieser lieferten Lignin, natürliche Huminsäuren, Braun- und Steinkohle Benzolcarbonsäuren (allerdings in geringer Ausbeute), Cellulose und künstlich aus Kohlenhydraten gewonnene Huminsäure Furancarbonsäure. Demzufolge sprechen Fischer und Schrader nur den beiden letzteren Furanstruktur, ersteren dagegen aromatischen Charakter zu. Nun ergeben aber nach Chardet¹⁰⁾ natürliche Huminsäuren bei der trockenen Destillation neben phenolartigen Körpern Furan sowie Furfurol, und nach der neuesten Veröffentlichung von Fischer und Schrader¹¹⁾ erhält man bei der Druckoxydation der aus Zucker mit hochkonzentrierter Salzsäure gewonnenen Huminsäuren sowohl Furan- wie Benzolcarbonsäuren.

Die Widersprüche lassen sich beheben, wenn man der Betrachtung die von mir für künstliche Huminsäuren angegebene Struktur zugrunde legt. Nach meiner Synthese der Humine und Huminsäuren aus Furan, Furfurol oder Furancarbonsäure enthält die Huminsäure

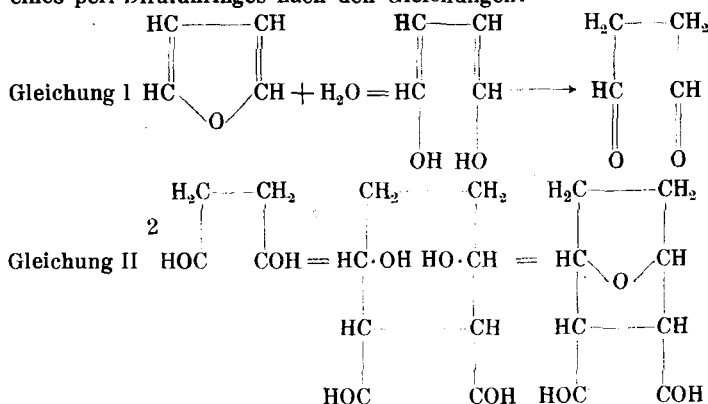
einen peri-Difuranring. Dieser kann aber, wie von mir schon früher betont wurde, auch als ein Benzol- oder Hexamethylenring bezeichnet werden, der Sauerstoff in Brückenbindung enthält entsprechend der Konfiguration



Infolgedessen ist es leicht verständlich, daß die Huminsäuren, je nach den Reaktionsbedingungen, Vorliegen von Nebenbestandteilen usw. Derivate des Benzols oder des Furans liefern können. Auch die Bildung von Phenolen, durch Aufspaltung, findet eine ungezwungene Erklärung.

Für das Vorliegen von Brückensauerstoffverbindungen in den Huminsäuren spricht übrigens nicht nur die Synthese, sondern auch das Verhalten der Huminsäuren. Sie bilden mit konz. und rauchender Schwefelsäure keine Sulfosäuren, sondern wasserunlösliche Additionsverbindungen, welche mit siedendem Wasser Schwefelsäure abspalten. Die mit Salpetersäure erhaltlichen acetunlöslichen Nitrierungsprodukte geben mit einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid oder Quecksilberbromid Doppelsalze. Diese Salzbildung sowie die Schwefelsäureanlagerung ist für Brückensauerstoff charakteristisch.

Gegen die Deutung der Huminsäuresynthese sind von K. G. Jonas¹²⁾ Einwände erhoben. Der Reaktionsverlauf war von mir folgendermaßen beschrieben: Bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure bildet Furan unter Ringsprengung Succindialdehyd; dieser kondensiert sich dann unter Aldolbildung bei nachfolgendem Wasseraustritt und unter Bildung eines peri-Difuranringes nach den Gleichungen:



Gleichzeitig erfolgt infolge der Gegenwart von zwei Aldehydgruppen Polymerisation. Das polymere Produkt liefert durch Kalischmelze Huminsäure. Jonas bestreitet diesen Vorgang nicht, glaubt aber, daß die Reaktion auch ohne Ringsprengung vor sich gehen könne. Zugunsten meiner Auffassung spricht, daß die Huminsäuren, je nach den Reaktionsbedingungen, sowohl Derivate des Furans wie auch des Benzols zu liefern vermögen, was ohne Ringsprengung schwerer zu erklären wäre. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß nach Untersuchungen von Harries¹³⁾ fertig gebildeter Succindialdehyd tatsächlich leicht verharzt, wobei sich huminartige Produkte bilden dürften.

Sind Aldehyde von der Art des Succindialdehyds oder seine Polymeren Vorstufen auch der natürlichen Huminsäuren, so ist es erklärlich, daß man unlängst im Torf eine den Huminsäuren nahestehende Aldehydsäure, die Humalsäure, aufgefunden hat. Sie wird zwar von ihrem Entdecker Brat als ein Abbauprodukt der Huminsäure angesehen, gegen diese Auffassung spricht aber der Umstand, daß sie nur aus Torf, nicht aus huminsäurehaltiger Braunkohle abscheidbar ist. Ihr Molekulargewicht wird von Popp¹⁴⁾ zu 350 angegeben, liegt also etwa in gleicher Höhe wie das Äquivalentgewicht der Huminsäure (340), deren Molekulargewicht nach Odén¹⁵⁾ das Drei- bis Vierfache beträgt.

Über die Säurenatur der Huminsäuren ist schon viel geschrieben. Fischer und Schrader bezeichnen die Huminsäure als „phenolartigen Körper“. Zu dieser Auffassung scheinen zwei Umstände beigetragen zu haben: einerseits die Ableitung der Huminsäure vom Lignin, das nach Fuchs Phenolkern enthält und nach Untersuchungen von Fischer und Schrader beim Destillieren unter gewöhnlichem wie vermindertem Druck einen phenolhaltigen Teer ergibt, andererseits die Eller-Kochsche Synthese der Huminsäure aus Phenolen. Dazu ist folgendes zu bemerken: Für das Vorliegen von Phenolkernen im

¹⁾ Angew. Chem. 32, 114 [1919].²⁾ Chem. Ztg. 44, 43 [1920].³⁾ Ber. 54, 545 [1921].⁴⁾ Brennstoffchemie 2, 37 [1921].⁵⁾ Angew. Chem. 34, 374 [1921].⁶⁾ Ebenda S. 312.⁷⁾ „ S. 275.⁸⁾ „ S. 289.⁹⁾ Zeitschr. für Farben- und Textilchemie 3, 97 [1904]; vgl. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1911, S. 448.¹⁰⁾ Revue générale de Chimie pure et appl. 17, 214–18.¹¹⁾ Brennstoffchemie 2, 216 [1921].¹²⁾ Angew. Chem. 34, 290 [1921].¹³⁾ Ber. 41, 255 [1908].¹⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III/IV, S. 40.¹⁵⁾ Odén, Kolloidchem. Beihette 11, 163 [1919].

Lignin wird von Fuchs angeführt, daß Ligninsulfosäure beim Kochen mit Barytwasser eine (amorphe) Gerbsäure der Catechugruppe liefert. Ligninsulfosäure wird nun durch Erhitzen von Holz mit Calciumbisulfid unter Druck auf 110–140° gewonnen. Bei einem so tief eingreifenden Prozeß, dessen Wirkungsweise im einzelnen noch nicht feststeht, sind natürlich Umlagerungen nicht ausgeschlossen.

Die beim Destillieren des Lignins erhaltenen Phenole können durch Aufspaltung eines Furankerns erhalten sein, wie er von Green und Jonas im Lignin angenommen wird.

Eller und Koch haben aus ihrer Synthese geschlossen, daß die sauren Eigenschaften der Huminsäuren auf Phenolhydroxyl zurückzuführen seien. Diesen synthetischen Säuren fehlt aber, wie ein zum Vergleich aus Carbonsäure von mir hergestelltes Präparat zeigte, die für natürliche Huminsäuren charakteristische leichte Löslichkeit in kalter Sodalösung.

Für die schon seit längerer Zeit¹⁴⁾ von mir vertretene Carbon-säurenatur der Huminsäure spricht folgendes:

1. Die Säure löst sich schon in kalter Sodalösung unter Kohlensäure-entwicklung auf.
2. Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Aufschwemmung der Huminsäure sowie bei mehrstündigem Kochen mit einer 3%igen alkoholischen Salzsäure nach E. Fischer tritt Veresterung ein. Der gebildete saure Ester ist in Alkohol löslich. Durch Verseifen bildet sich wieder alkoholunlösliche Huminsäure.
3. Beim Erhitzen der Huminsäure auf ca. 250° entweichen neben Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure.
4. Nach Odén¹⁵⁾ verhält sich die Huminsäure bei Untersuchung der Leitfähigkeit wie eine drei- oder vierbasische Säure.

Polycarbonsäuren neigen bekanntlich zur Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. So verliert die Hemimellithsäure (Benzoltricarbonsäure) bei 190° Wasser unter Bildung von Hemimellithsäureanhydrid, bei höherer Temperatur wird außerdem ein Molekül Kohlensäure abgespalten unter Bildung von Phthalsäureanhydrid.

Die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser kann aber auch unter Bildung von Ketonen verlaufen.

Das Erhitzen der Huminsäure auf 250° wurde, behufs Abhaltung des Luftsauerstoffs, in Paraffinum liquidum vorgenommen, das zum Schluß mit Äther entfernt wurde. Der Rückstand war unlöslich in Ammoniak und Soda, enthielt also keine freie Huminsäure mehr, dagegen löste sich ein beträchtlicher Teil in heißer 20%iger Kalilauge. Die unlöslichen Anteile waren durch schmelzendes Kali, je nachdem wie lange die Erhitzung der Huminsäure vorgenommen war, mehr oder weniger vollkommen in wasserlösliche Alkalisalze überführbar. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Salzsäure dunkle huminsäureartige Stoffe gefällt.

In gleicher Weise wie das Erhitzungsprodukt verhält sich von Huminsäuren durch Ammoniak (und von Bitumen mit Benzol) befreite Braunkohle. Ihre mit 20%iger Kalilauge aufschließbaren Bestandteile sind Huminsäureanhydride, die erst durch schmelzendes Kali zersetzbar sind, dagegen Ketone. Daß Ketone, wie z. B. Benzophenon, durch schmelzendes Kali leicht unter Bildung des Alkalisalzes der zugrunde liegenden Säure gespalten werden, ist bekannt. Der Nachweis der Ketogruppe erfolgte bei der Braunkohle in gleicher Weise, wie bei der Untersuchung der aus Ruß mit Kaliumchlorat und Salzsäure hergestellten Kolloide durch K. A. Hofmann und W. Freyer¹⁶⁾ mittels Hydrazinhydrat. Dieses reagierte mit den in Lauge unlöslichen Bestandteilen der Braunkohle schon in der Kälte, stärker beim Erwärmen, unter Aufschäumen.

Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die erhaltene tief braun gefärbte Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltriert und eingedampft. Der feste braune Rückstand war stickstoffhaltig.

Die wechselnden Eigenschaften der Braunkohlen sind auf das mannigfaltige Mischungsverhältnis ihrer Hauptbestandteile Montanwachs, Montanharz, freie Huminsäure, Huminsäureanhydride und Huminketone zurückzuführen. Je weiter der Inkohlungsprozeß vorgeschritten ist, desto geringer ist der Gehalt an freien Huminsäuren und Anhydriden, um so höher der Gehalt an Huminketonen. Man kann die Erhitzung der Huminsäure so leiten, daß noch ein Teil ammoniaklöslich bleibt, die „synthetische Braunkohle“ enthält dann, außer Bitumen und Montanharz, alle Bestandteile der natürlichen, zeigt auch gegen konz. und rauchende Schwefelsäure sowie Salpetersäure analoges Verhalten.

Es ist natürlich nicht anzunehmen, daß die Braunkohlenbildung bei ebenso hoher Temperatur wie der Laboratoriumsversuch verläuft. Dafür sind in der Natur lange Zeiträume und erhöhter Druck wirksam.

Bei der unter Temperatursteigerung verlaufenden Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle entstehen aus Montanwachs und Montanharz Kohlenwasserstoffe, die sekundär, durch Polymerisation und Oxydation, in Carboide übergehen. Carboide sind polyzyklische Verbindungen von asphaltartigem Charakter, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff oder Schwefel in ringförmiger Bindung enthalten. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe entgeht der Polymerisation und kann durch Extraktion der Steinkohle oder durch Vakuumdestillation gewonnen werden.

Freie Huminsäuren und Huminsäureanhydride finden sich in den meisten Steinkohlen nur noch in Spuren; sie sind unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure zum Teil in Ketone übergegangen, zum Teil weiter zersetzt. Gleichzeitig sind die in der Braunkohle noch enthaltenen Methoxylgruppen unter Bildung von Methan abgespalten. Kohlensäure und Methan finden sich daher gemeinsam in den Steinkohlenflözen. Die Ketone der Steinkohle unterscheiden sich erheblich von den in der Braunkohle vorkommenden: sie enthalten die Carbonylgruppe in festerer, vielleicht ringförmiger Bindung. Demzufolge wird Steinkohle, wie schon vor Jahren Donath und Bräunlich gefunden haben, durch schmelzendes Kali wenig angegriffen, während Braunkohle völlig zersetzt wird. Bei der Einwirkung von konz. (90%iger) Hydrazinhydratlösung auf Steinkohle beobachtet man schon in der Kälte Gasentwicklung. Die Reaktion wird durch Erwärmen im Wasserbade sehr befördert, es tritt beträchtliches Schäumen ein. Durch Verdünnen mit Wasser und Filtrieren erhält man eine braune, freilich längst nicht so intensiv wie bei Braunkohle gefärbte Lösung. Der feste Verdampfungsrückstand ist stickstoffhaltig.

Neben der Hydrazinhydratprobe weist auch die Bildung von Kohlenoxyd beim Erhitzen von Steinkohle, die zuvor von eingeschlossenen Gasen befreit ist, auf Gegenwart von Ketonen hin.

Die Ketone der Steinkohle stellen noch nicht das Endprodukt der Inkohlung dar; je weiter diese fortschreitet, um so mehr zersetzen sie sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Infolgedessen weisen die aus fein gepulverter Kohle im Vakuum bei Zimmerwärme abgesaugten Gase stets merklichen Gehalt an Kohlenoxyd auf.

Der in der Huminsäure vorliegende peri-Difurankern bleibt bei der Umwandlung in Braun- und Steinkohle erhalten. Dafür spricht, daß die drei Produkte, wie von mir schon früher festgestellt wurde¹⁷⁾, gleichartiges Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zeigen, daß die Nitroverbindungen in gleicher Weise mit Quecksilberbromid oder Eisenchlorid reagieren, und daß bei der trockenen Destillation sowohl der Huminsäuren wie der Kohlen Phenolbildung eintritt.

Bei der Bildung der Kohlen haben meines Erachtens sowohl Cellulose wie Lignin mitgewirkt. [A. 187.]

Kieselgur zum Zurückhalten von Niederschlägen und Öltrübungen.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 18. 7. 1921.)

Vor kurzem hat Zinkeisen (in dieser Zeitschrift 34, S. 356) meinen Hinweis auf die altbekannte Eigenschaft der Kieselgur, feinverteilte Niederschläge und Trübungen mittels einfacher Filterung entfernen zu helfen, durch die Mitteilung in sehr erfreulicher Weise ergänzt, daß man auch Öltrübungen auf demselben Wege leicht beseitigen kann.

Eine ganz ähnliche Wirkung schilderten ferner Litterscheid und Guggiari in einer Veröffentlichung (Chem.-Ztg. 1913, S. 677 und 690), welche die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in perborathaltigen Waschmitteln betrifft. Ein Sonderabdruck dieser Abhandlung ging mir von dem städtischen Untersuchungsamt in Hamm zu, dessen Vorstand Herr Dr. Litterscheid ist, und ich betrachte dies als Aufforderung, hier auch diese Anwendung der Kieselgur zu erwähnen, weil die Verfasser selbst der Zeitschrift nichts darüber eingesandt haben. Um die Fettsäuren der Waschmittel, deren Anwesenheit bei der Messung des abtrennbaren Sauerstoffes mittels Permanganat oder Jodkalium und Thiosulfat usw. die Genauigkeit beeinträchtigt, auf möglichst einfache Weise und ohne Zersetzung des Perborates zu entfernen, setzt man sie mit überschüssiger Schwefelsäure in Freiheit. Höhere Erwärmung als auf 50–60° (zwecks Bildung der bekannten Fettschicht) muß hierbei offenbar vermieden werden, und ohne solche ist die feinverteilte Fettsäure nicht filterbar. Hier leistet nun der Zusatz von Kieselgur ebenfalls ausgezeichnete Dienste, man erhält sofort einen klaren Durchlauf. Auch bemerken die Verfasser noch, daß man die Gur nach dem Auffüllen im Meßkolben zufügen kann, um einen durch ihre Raumbeanspruchung entstehenden Fehler zu vermeiden.

Ich möchte den Wunsch ausdrücken, daß diese beiden erneuten Hinweise, für welche ich den Einsendern meinen besten Dank ausspreche, dazu beitragen mögen, die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder in erhöhtem Maße auf die vorzüglichen Eigenschaften dieses billigen und ausgiebigen Hilfsmittels zu lenken. Das war ja auch der Zweck meiner ersten Veröffentlichung über den Gegenstand.

Bei der Anstellung einiger Versuche mit Flüssigkeiten, die emulgierte Fette enthielten, kam ich auf den Gedanken, ob auch Milch durch bloße Vermischung mit wenig Kieselgur und Durchlaufen durch ein gewöhnliches Papierfilter vollständig von den schwebenden Fettkügelchen befreit werden könnte. Schon der erste Versuch gelang sowohl bei Kuhmilch als auch bei der, das Fett in noch feinerer Verteilung enthaltenden Ziegenmilch. Der Durchlauf ist allerdings nicht wasserhell, sondern stark weißlich opalisierend, aber es läßt sich wenigstens bei Kuhmilch leicht zeigen, daß diese Trübung nicht von Resten der Fettkügelchen herrührt. Bei Zusatz einiger Tropfen

¹⁴⁾ Angew. Chem. 31, 237 [1918].

¹⁵⁾ Kolloidchem. Beihefte 11, 165 [1919].

¹⁶⁾ Ber. 53, 2078 [1920].

¹⁷⁾ Angew. Chem. 31, 237 [1918].