

# Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 165—168

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

7. April 1922, Nr. 28

## Struktur und Bildung der Huminsäuren und Kohlen.

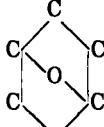
(Zweite Mitteilung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 12.3. 1922.)

Daß die Huminsäure ein Bindeglied zwischen Holz und Kohle ist, wird jetzt von keiner Seite mehr bezweifelt. Die Erforschung der Huminsäurestruktur ist daher von Wichtigkeit.

Nach meiner früheren Mitteilung<sup>1)</sup> sind die Huminsäuren auf Grund ihrer Synthese aus Furanderivaten als Carbonsäuren eines polymerisierten peri-Difurans anzusprechen. Das peri-Difuran



kann auch als ein Brückensauerstoff enthaltendes Benzol oder Hexamethylen bezeichnet werden, so daß Übergänge sowohl zur Benzol- wie zur Furanreihe erklärlich sind. Gegen diese Auffassung hat sich jetzt W. Eller gewandt<sup>2)</sup>.

Eller hält die Huminsäuren, auf Grund der von ihm durchgeführten Synthese aus Phenolen, für polymerisierte Chinone mit Phenolhydroxylen; er meint, das Vorliegen eines Furan-Kerns in der Huminsäure sei nicht erwiesen; die von mir zur Stütze meiner Auffassung vorgebrachte Angabe Chardets<sup>3)</sup>, daß bei der trocknen Destillation der Huminsäuren neben Phenolen Furan und Furol entstanden, sei lediglich eine Behauptung, ohne experimentelle Grundlage. Nun hat Chardet allerdings nicht im einzelnen ausgeführt, wie er Furan und Furol nachgewiesen hat. Das berechtigt aber nicht, die Richtigkeit der Angaben zu bezweifeln, um so weniger, als Chardets Ergebnisse, soweit sie eine Nachprüfung erfahren haben, vollauf bestätigt sind. Erdmann hat nämlich vor kurzem festgestellt<sup>4)</sup>, daß, entgegen einer inzwischen berichtigten Angabe von Schneider, bei der Destillation der Huminsäuren tatsächlich Phenole entstehen; auf Furanverbindungen hat Erdmann nicht geprüft, weil diese Prüfung außerhalb des Rahmens seiner Arbeit lag.

Außer der Chardetschen Beobachtung spricht für die Furanstruktur der natürlichen Huminsäuren ihre nahe Verwandtschaft mit den künstlich aus Zucker hergestellten Säuren, in denen ein Furan-Kern mit Sicherheit nachgewiesen ist. Einige Autoren, wie z. B. Maillard<sup>5)</sup>, haben sich sogar für Identität der beiden Säurearten ausgesprochen. Jedenfalls besteht im chemischen Verhalten weitgehende Übereinstimmung. Zwar haben Fischer und Schrader<sup>6)</sup> festgestellt, daß natürliche Huminsäuren bei der Druckoxydation Benzolcarbonsäuren liefern, während künstliche Säuren unter gleichen Bedingungen Furan-Carbonsäuren ergeben. Die Beweiskraft dieser Beobachtung ist aber erschüttert, seitdem die gleichen Autoren inzwischen gefunden haben<sup>7)</sup>, daß mit konzentrierter Salzsäure aus Zucker erhältliche Huminsäuren bei der Druckoxydation sowohl Furan- wie Benzolcarbonsäuren bilden. Es bleibt festzustellen, ob nicht auch natürliche Huminsäuren, wenn sie schonender als bisher, unter Vermeidung von Oxydationen und Polymerisationen, als „Protohuminsäuren“ abgeschieden werden, Furan-Carbonsäuren liefern. Fischer und Schrader haben nämlich zu einer Zeit, als die Druckoxydationsversuche bereits veröffentlicht waren, ermittelt<sup>8)</sup>, daß ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen isolierte Huminsäuren infolge stattgehabter Oxydation bei der trocknen Destillation, im Gegensatz zu den Protohuminsäuren, keine Phenole bilden. Andererseits ist bekannt, daß Furanstruktur und Phenolbildungsvermögen, z. B. bei den Cumaronen, in ursächlichem Zusammenhang stehen. Hierach wäre es durchaus verständlich, wenn oxydierte, zur Phenolbildung nicht mehr befähigte Huminsäuren, trotz Vorliegens von Furan-Kernen, außerstande wären, bei der Druckoxydation in Furan-Carbonsäuren überzugehen.

Für das Vorliegen von Carboxylgruppen in den Huminsäuren spricht nach meiner früheren Mitteilung<sup>9)</sup> folgendes:

1. Die Säure löst sich schon in kalter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auf.
2. Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Aufschwemmung der Huminsäure sowie bei mehrstündigem Kochen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure tritt Veresterung ein. Der gebildete saure Ester ist in Alkohol löslich. Durch Verseifen bildet sich wieder alkoholunlösliche Huminsäure.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 34, 437 [1921]. <sup>2)</sup> Brennstoffchemie 3, 50 [1922].

<sup>3)</sup> Revue Générale de Chimie pure et appl. 17, 214.

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 34, 312.

<sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1917, I/2, S. 971. <sup>6)</sup> Brennstoffchemie 2, 37.

<sup>7)</sup> Brennstoffchemie 2, 216. <sup>8)</sup> Brennstoffchemie 2, 218.

<sup>9)</sup> Angew. Chem. 34, 438.

3. Beim Erhitzen der Huminsäure auf etwa 250° entweichen neben Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure.

4. Nach Odén verhält sich die Huminsäure bei Untersuchung der Leitfähigkeit wie eine drei- oder vierbasische Säure.

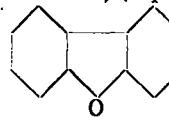
Eller betont dem gegenüber, daß sich in bezug auf Punkt 1 und 4 (Sodalöslichkeit und Leitfähigkeit) Oxychinone ebenso verhalten. Die Kohlensäureabspaltung (3) sei für Carboxylgruppen nicht beweisend, da sehr viele und verschiedenartige Körper beim Erhitzen Kohlensäure abgeben. Auch die von ihm synthetisch aus Phenolen gewonnenen Huminsäuren, welche sicher keine Carboxylgruppen enthielten, zeigten Kohlensäureabspaltung und Veresterung (2) beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Die Eigenschaften der Huminsäuren zwängen daher „einstweilen“ in keiner Weise dazu, sie als Carbonsäuren anzusehen.

Zu diesen Ausführungen ist folgendes zu bemerken:

Gewiß spalten vielerlei Verbindungen beim Erhitzen Kohlensäure ab; das Verhalten der Huminsäure ist aber ganz besonders charakteristisch: sie verliert beim Erhitzen zunächst ihren Säurecharakter, das erhitzte Produkt ist in Ammoniak und Soda nicht mehr löslich, löst sich aber noch größtenteils in 10%iger heißer Natronlauge unter Salzbildung. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine Verbindung, welche äußerlich der ursprünglichen Huminsäure gleicht, sich wie diese wiederum in Soda und Ammoniak löst, durch alkoholische Salzsäure verestert wird und beim Erhitzen auf 250° von neuem Kohlensäure abspaltet, d. h. die Eigenschaften einer Carbonsäure zeigt. Dieses Verhalten wäre bei Vorliegen von Oxychinonen unverständlich, es ist ohne weiteres erklärlich, wenn die Huminsäuren Polycarbonsäuren sind. Beim ersten Erhitzen entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ein Anhydrid, ebenso wie sich aus Benzoltricarbon-säure Phthalsäureanhydrid bildet. Das Anhydrid wird durch Natronlauge hydratisiert, durch Ansäuern erhält man eine im Vergleich zu der ursprünglichen Huminsäure carboxylärmere Säure, die als „Pyrohuminsäure“ bezeichnet werden mag.

Außer der Kohlensäureabspaltung spricht auch die leichte Veresterung der Huminsäure gegen Oxychinone. Phenolhydroxyl läßt sich bekanntlich durch alkoholische Salzsäure nicht alkylieren, sondern erst durch Erhitzen mit Halogenalkyl unter Druck. Auch lassen sich die Alkylverbindungen der Phenole nicht, wie der Huminsäureester, durch Kalilauge spalten. Da sich die von Eller hergestellten Säuren nach seinen Angaben den natürlichen Huminsäuren analog verhalten, kommt man ungezwungen zu der bereits von Jonas<sup>10)</sup> vertretenen Auffassung, daß auch in den Ellerschen Säuren Carbonsäuren vorliegen.

Die Ketogruppe ist bisher von Eller nicht nachgewiesen. Der Oxydationsprozeß der Phenole braucht auch durchaus nicht zu Chinonen zu führen, von den Phenolen findet bekanntlich leicht ein Übergang in die Furanreihe statt. So bildet sich z. B. beim Behandeln von Phenol mit Bleioxyd Dibenzofuran<sup>11)</sup> (Diphenylenoxyd) von der Formel



und beim Oxydieren einer Phenolcarbonsäure, der Leuko-Digallussäure, mit Kaliumpersulfat, mit dem auch Eller die Phenole oxydiert, entsteht eine Tetraoxydicarbonsäure des Dibenzofurans, das Purpuro-tannin<sup>12)</sup>. Dieses ist eine amorphe rotgefärbte Säure, welche gegen organische Lösungsmittel, Wasser, Sodaösung, Ammoniak, Pyridin und Alkali das gleiche Verhalten wie Huminsäure zeigt.

Leuko-Digallussäure ist ein wesentlicher Bestandteil des Tannins. Beim Oxydieren von Tannin selbst erhält man nach Büchner<sup>13)</sup> die Tannomelansäure, welche nach ihrer Bildungsweise mit dem Purpuro-tannin nahe verwandt sein dürfte. Tannomelansäure ist aber nach Eller und Koch<sup>14)</sup> nichts anderes als Huminsäure. Trifft diese Identität zu, so enthalten auch die Ellerschen Säuren einen Dibenzofuran-Kern.

Eller hat nun tatsächlich bei Untersuchung seiner synthetischen Säuren Hinweise auf Gegenwart von Furankernen gefunden. Sowohl beim Erhitzen mit starker Salzsäure als auch bei der trocknen Destillation trat die Fichtenspanreaktion positiv ein<sup>15)</sup>, doch glaubt Eller, daß die Reaktion nicht durch Furane, sondern durch andere Stoffe bedingt sei, mit deren Untersuchung er noch beschäftigt ist; der Beweis steht also noch aus. Wie dem aber auch sei, ob die Ellerschen Säuren einen Furan-Kern enthalten oder nicht, in jedem Falle sind sie mit den natürlichen Huminsäuren nicht identisch. Sie unterscheiden sich von Ihnen schon erheblich im Wasserstoffgehalt, wie von K. G. Jonas überzeugend nachgewiesen ist<sup>16)</sup>. Eller macht zwar

<sup>10)</sup> Brennstoffchemie 3, 54 [1922].

<sup>11)</sup> Meyer-Jacobson II/3, S. 105.

<sup>12)</sup> Ann. 886, 318; 888, 241.

<sup>13)</sup> Berl. Ber. 53, 1469 [1920].

<sup>14)</sup> Ann. 53, 373.

<sup>15)</sup> Brennstoffchemie 2, 131 [1920].

<sup>16)</sup> Brennstoffchemie 3, 52 [1922].

geltend, der Wasserstoffgehalt der natürlichen Huminsäuren sei in der Literatur zu hoch angegeben<sup>17)</sup>, da die Säuren, infolge der Gewinnungsart, stets adsorbiertes Ammoniak enthielten; er berücksichtigt dabei nicht, daß Huminsäuren teilweise statt mit Ammoniak mit Soda ausgezogen wurden und trotzdem die gleichen hohen Werte für den Wasserstoffgehalt ergaben.

Auch das Verhalten gegen Sodalösung spricht für eine Verschiedenheit. Die Ellerschen Säuren lösen sich zwar frisch gefällt leicht auf, sie verlieren aber diese Fähigkeit infolge Anhydridbildung fast völlig beim Trocknen, selbst wenn dieses bei Zimmerwärme auf dem Tonteller erfolgt. Die natürlichen Huminsäuren verlieren dagegen ihren Säurecharakter (Sodalöslichkeit) erst beim Erhitzen auf etwa 250°, wie von mir schon vor mehreren Jahren festgestellt und neuerdings von Erdmann<sup>18)</sup> bestätigt wurde.

Außer Eller hat sich neuerdings auch A. Schellenberg für die Phenolnatur der Huminsäuren ausgesprochen<sup>19)</sup>. Er weist darauf hin, daß aus dem Nitrierungsprodukt der Huminsäuren ein dem Hexanitrodirosorcin nahestehender Körper abgeschieden werden konnte. Die Ausbeute betrug aber nur 4% der angewandten Huminsäure. Außerdem ist zu bemerken, daß nach Untersuchungen von Störmer<sup>20)</sup> Benzofuran (Cumaron) unter der Einwirkung von Salpetersäure neben Nitrocumaron Nitrosalicylsäure liefert. Der Furan-Kern wird also durch Salpetersäure leicht aufgespalten unter Bildung von Phenolhydroxyl. Man kann demnach aus der Bildung eines Hexanitrodirosorcins nicht auf das Fehlen von Furan-Kernen in der Huminsäure schließen.

Fischer und Schrader haben zugunsten ihrer Behauptung, die Huminsäuren hätten keineswegs Furanstruktur, angeführt<sup>21)</sup>, daß sich die Huminsäuren vom Lignin ableiten, welches nach Klason rein aromatischen Charakter habe. Jetzt nimmt aber Klason auf Grund seiner neueren Untersuchungen<sup>22)</sup>, in Übereinstimmung mit Green und Jonas, selbst einen Furan- oder Benzofuranring im Lignin an. Damit verliert die Fischer-Schradersche Auffassung ihre Grundlage.

Auch die weitere Annahme der genannten Autoren, die leichte Oxydierbarkeit des Lignins zur Ligninhuminsäure sei auf die Phenolnatur des Lignins zurückzuführen, die Ligninhuminsäure (und die natürliche Huminsäure) seien ebenfalls Phenole, ist nicht mehr haltbar. Das Oxydationsvermögen des Lignins beruht vielmehr auf der Gegenwart einer Aldehydgruppe, welche leicht in Carboxyl übergeht. Dieser Carboxylgruppe verdankt die Ligninhuminsäure ihren sauren Charakter<sup>23)</sup>. Tatsächlich zeigen die Ligninhuminsäuren nach Sodalöslichkeit, Veresterungsvermögen usw. das Verhalten von Carbonsäuren.

Die bisherigen Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Huminsäuren kondensierte Furan- und Benzolringe enthalten. Die Kondensation dieser Ringe kann in verschiedener Weise erfolgt sein, wie es ja zweifellos verschiedene Arten von Huminsäuren gibt. Während die aus Furan synthetisierten Säuren den peri-Difuranring enthalten, kommt für die aus Phenolen erhältlichen Huminsäuren der Dibenzofuranotypus in Betracht. Über die Konfiguration der natürlichen Huminsäuren sind noch weitere Untersuchungen im Gange. Das bisher vorliegende Material weist auf den Benzofuran-Kern hin, dessen Vorliegen alle bisher bekanntgewordenen Reaktionen erklären machen würde. Charakteristisch ist für alle Huminsäuren der Furanring; dieser ist der eigentliche Melanoidinbildner. Durch Aufspaltung des Furan-Kerns beim Erhitzen entstehen die Teerphenole.

Der Säurecharakter der Huminsäuren wird durch Carboxylgruppen bedingt; doch können gleichzeitig Hydroxylgruppen zugegen sein.

Die Frage, wie in der Natur die Umwandlung der Huminsäure in Braunkohle erfolgt ist, wurde von mir in der früheren Mitteilung dahin beantwortet, daß sich Huminsäureanhydride und Huminketone bildeten. Die Anhydridbildung der Polycarbonsäuren vom Typus der Huminsäure kann nun, wie von mir am Beispiel der Benzoltricarbonsäure gezeigt wurde, in doppelter Weise erfolgen, entweder unter alleiniger Abspaltung von Wasser oder unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure, indem eine carboxylärmere Säure entsteht.

Zur Klärung der entsprechenden Vorgänge bei Entstehung der Braunkohlen wurde folgendermaßen verfahren: 100 g Braunkohle von etwa 20% Wassergehalt wurden zunächst behufs Abscheidung des Bitumens (2%) mit Benzol ausgezogen, die extrahierte Kohle zur Gewinnung der freien Huminsäuren mit Ammoniak behandelt. Erhalten wurden 35%. Das Ammoniakunlösliche wurde einige Stunden mit 10%iger Natronlauge auf dem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt. Ungleist blieben 4% Keton (und Mineralstoffe). Aus der alkalischen Lösung wurden 39% Säuren erhalten, die nunmehr mit der freien Huminsäure verglichen wurden. Die Ergebnisse waren folgende: Beide Säuren zeigen gleiches Aussehen und gleiche Löslichkeitsverhältnisse, reagieren mit Sodalösung schon in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung und lassen sich durch alkoholische Salzsäure verestern; sie haben also den Charakter von Carbonsäuren. Verschiedenheiten ergeben sich im Verhalten gegen Alkali und beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Die mit Natronlauge ausgezogene Säure hat beträchtlich niedrigere Verseifungszahl (258) als die freie Huminsäure (300). Die Verseifungszahlen wurden durch halbtändiges Erwärmen von je 2 g Säure mit 30 ccm wässriger 1/2-N-Kalilauge und Rücktitration des

<sup>17)</sup> Angew. Chem. 34, 314 [1921]. <sup>18)</sup> Brennstoffchemie 3, 384 [1922].

<sup>19)</sup> Berl. Ber. 30, 2094.

<sup>20)</sup> Berl. Ber. 55, 454 [1922].

<sup>21)</sup> vgl. Klason, Zellstoff und Papier 1, 56 [1921].

Überschusses bei Gegenwart von 30 ccm Alkohol bestimmt (Indikator Alkaliblau). Alkoholzusatz ist erforderlich, weil in rein wässriger Lösung das huminsaure Kali ebenso wie fettsaures Alkali dissoziiert.

Beim Erhitzen auf 250° (in Paraffinum liquidum) spalten beide Säuren Kohlensäure und Wasser ab; während sich aber das Reaktionsprodukt der freien Huminsäure in 10%iger heißer Natronlauge größtenteils löst, ist das Erhitzungsprodukt der mit Alkali ausgezogenen Säure fast unlöslich, es wird erst durch schmelzendes Alkali gespalten.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die mit Alkali ausgezogenen Säure identisch ist mit der oben bereits erwähnten Pyrohuminsäure, welche durch Erhitzen von Huminsäure unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser entsteht. Der Carboxyverlust kommt in der erniedrigten Verseifungszahl zum Ausdruck.

Nach alledem ist zu schließen, daß die in der Braunkohle vorkommenden Anhydride aus der Huminsäure unter Abspaltung nicht nur von Wasser, sondern auch von Kohlensäure entstanden sind, wobei freilich die Umwandlungs temperatur zweifellos ganz wesentlich niedriger lag, als beim Laboratoriumsversuch.

Die Braunkohle enthält hiernach neben Bitumen und Mineralstoffen in wechselnden Verhältnissen freie Huminsäuren, Pyrohuminsäure-anhydrid und Huminketon. Die drei letzteren Bestandteile finden sich gleichfalls in der bereits früher erwähnten, durch Erhitzen von Huminsäure entstehenden „synthetischen Braunkohle“.

Bezüglich Entstehung der Kohlen aus dem Holz war von mir in der früheren Mitteilung der Standpunkt vertreten, daß sowohl Cellulose wie Lignin zur Kohlebildung beigetragen haben.

Fischer und Schrader nehmen dagegen an, daß die Cellulose fast vollständig von Bakterien aufgezehrt und daß nur das Lignin in Huminsäure, sowie weiterhin in Kohle umgewandelt wird. Zur Stütze ihrer Ansicht weisen sie darauf hin, daß im Torf, im faulen Holz usw., die alkalilöslichen methoxylbaltigen Ligninstoffe sich stark anreichern, während die salzsäurelösliche Cellulose mehr und mehr verschwindet.

Daß ein Teil der Cellulose durch Fäulnis vergeht, ist ohne weiteres zuzugeben; schwer verständlich ist aber, daß die in Betracht kommenden bedeutenden Mengen Cellulose fast restlos verzehrt werden sollen, wenn man berücksichtigt, daß die Bakterientätigkeit infolge der bakteriziden Eigenschaften der Huminsäure und anderer Kinfusse schnell zum Stillstand kommt. Nun läßt sich aber die Anreicherung des Lignins im Torf usw. noch in anderer Weise als nach Fischer und Schrader erklären, wenn man nämlich annimmt, daß ein Teil der Cellulose sich in Lignin umwandelt, „verholzt“. Daß genetische Beziehungen zwischen Cellulose und Lignin bestehen, ist schon von verschiedenen Forschern betont worden. Nach Kabsch und Sachs<sup>24)</sup> ist Lignin ein Umwandlungsprodukt der Cellulose und wird am Entstehungsort der Cellulose gebildet. Green<sup>25)</sup> leitet Lignin von der Cellulose durch Austritt von Wasser ab. Nach Cross und Bevan<sup>26)</sup> ist Lignin durch intramolekulare Umwandlung, Polymerisation und Kondensation aus Cellulose entstanden. Sonach könnte auch die Cellulose, unter intermediärer Bildung von Lignin, in Huminsäure und Kohle übergehen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß selbst ein unmittelbarer Übergang von Cellulose in Huminsäure unter Hydrolyse und Einwirkung von Pflanzensäuren erfolgen kann. Diesbezüglich sei auf eine interessante Beobachtung von Heuser<sup>27)</sup> hingewiesen, die von Schwalbe<sup>28)</sup> kommentiert wird: „In einem sogenannten Braunschiffdämpfer wurde eine kohleartige Masse gefunden und analysiert. Bei dem Braunschiffdämpfen handelt es sich darum, das Holz in Stammstücke von etwa 1 m Länge und 10–15 cm Dicke längere Zeit hindurch unter Druck mit Wasserdampf zu dämpfen. Da sich kondensierende Wasser wird kontinuierlich oder zeitweise abgestoßen, durchtränkt aber die an der Kesselwand sich ablagernden Splitter völlig. Diese Baunholzabwässe sind noch nicht vollständig untersucht, immerhin ist aber sicher, daß sie der Hauptsache nach zuckerartige Bestandteile neben organischen Säuren (Essigsäure und Ameisensäure) enthalten. Die Gegenwart wasserlöslicher Ligninstoffe ist zum mindesten sehr unwahrscheinlich. Diese zuckerartigen Bestandteile haben offenbar unter Einwirkung der organischen Säuren, die bei jeder Druckerhitzung von Holzmaterial entstehen, die Umbildung der Kohlehydrate in Huminsäure und deren weitere Veränderung zu kohleartiger Substanz bewirkt.“

Hierach ist eine Mitwirkung der Cellulose bei der Kohlebildung nicht von der Hand zu weisen.

[A. 72.]

## Über den Stil in den deutschen chemischen Zeitschriften.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPmann.

(Eingeg. 11.2. 1922.)

Bereits wiederholt<sup>29)</sup> wies ich auf die bedauerliche Tatsache hin, daß die deutschen Chemiker sich in weitgehendem Maße jenes Mißbrauches ihrer Muttersprache schuldig machen, den Schopenhauer

<sup>23)</sup> Ztschr. f. Chemie und Ind. der Colloide 6, 17 [1910].

<sup>24)</sup> Ztschr. f. Farben- und Textilchemie 3, 97 [1904].

<sup>25)</sup> vgl. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1911, S. 453.

<sup>26)</sup> Angew. Chem. 26, 393 – 396 [1913].

<sup>27)</sup> Brennstoffchemie 2, 277 [1921].

<sup>28)</sup> Zuletzt diese Ztschr. 1919, S. 101.