

fernung der die Uranlösungen verunreinigenden Beimengungen geschieht bekanntlich immer durch Zusatz von Natriumcarbonat im Überschusse, welches die fremden Substanzen nahezu quantitativ füllt, während das Uran als Uranylatriumcarbonat in Lösung bleibt. Die einfachste und billigste Art der Abscheidung des Urans aus dieser Lösung ist die durch Neutralisation der kochenden alkalischen Lösung mit Schwefelsäure als lichtgelbes Natriumuranat. War das Erz vanadiumhaltig, so bleibt ein Teil des Vanadiums auch in der Sodalösung. Die Trennung von Uran und Vanadium erfolgt dann durch Zusatz von Ätzalkalien, welche nur das Uran als orangefarbiger Niederschlag fällt. Die radioaktiven Substanzen, welche in der ursprünglich sauren Lösung vorhanden waren, Actinium, Ionium, Radiometalle werden bei der Fällung mit Soda ebenfalls gefällt und befinden sich in dem „Sodaniederschlag“. Ihre Gewinnung aus diesem wird nirgends ausgeführt, zum mindesten geschah es bisher nicht, so lange noch reicheres Material, Erze oder deren Rückstände, zur Verfügung steht. In St. Joachimsthal werden diese Niederschläge von schleimiger und voluminöser Konsistenz aufbewahrt. Um sie für diesen Zweck in eine leichter zu behandelnde Form zu bringen, läßt man sie am einfachsten in der Winterkälte austrocknen, wobei sie sich entwässern und krümelig werden. Beim Erhitzen erleiden sie dann noch einen Gewichtsverlust von ungefähr 30% und bilden ein Gemenge von einsteils Carbonaten, vor allem des Kalkes, der ungefähr  $\frac{1}{3}$  ausmacht, und der anhaftenden Alkalien und anderenteils Oxyden, hauptsächlich des Eisens und des größten Teils der darin enthaltenen seltenen Erden. Die Gewinnung des Radiums aus dem erhitzen Produkt ist sehr einfach, man braucht nur solange verdünnte schwefelsäurefreie Salzsäure zu dem mit Wasser angerührten Produkt zuzusetzen, als noch Aufbrausen stattfindet, und hat das Radium in der Lösung des Kalkes, aus welcher es durch eine Bariumsulfatfällung abgeschieden werden kann; auf die Gewinnung der selben Erden mit Trägern von Radioaktivitäten wird noch zurückgekommen werden.

Für Standardzwecke, wozu hauptsächlich das Oxyd  $U_3O_8$  verwendet wird, muß das Uranpräparat einer besonders sorgfältigen radiochemischen Reinigung unterzogen werden, damit die angesammelten Umwandlungsprodukte sowie die letzten Spuren chemisch ähnlicher Körper entfernt werden. An dieser Stelle sei nur auf die diesbezügliche Literaturübersicht von St. Meyer und E. v. Schweidler<sup>1)</sup> hingewiesen.

Die Radiumgewinnung aus Uranerzen bringt es mit sich, daß vielmehr Uran aus Erzen extrahiert wird als einer Verwertung zugeführt werden kann, da die Verwendung in der Glas- und Porzellanindustrie überhaupt nicht entsprechend groß ist, noch dazu von der Mode abhängig ist, und einer Verbreitung dieses Dekors auch das Fehlen brauchbarer Anwendungsvorschriften entgegensteht; vollends haben sich auch die an die Art der Verwendung des Urans zu Legierungen geknüpften Erwartungen nicht verwirklicht. Daher kommt es, daß die Uranvorräte, welche sich bei Radiumfabriken anhäufen, ein nicht verkäufliches Gut darstellen und einige Verlegenheit bereiten, wenn man nicht die auf ihre Abscheidung anlaufenden Kosten dem Radium preis anlasten kann. Wo man sich bisher gescheut hat, uranhaltige Laugen einfach zu verschütten, geschah es nicht ausschließlich in der Erwartung, daß die Zukunft eine industrielle Verwertung bringen würde, sondern auch aus achtungsvoller Rücksichtnahme auf die Seltenheit des Elementes mit dem höchsten Atomgewicht und seine Ausnahmestellung unter den Elementen, welche nach der Entdeckung der Radioaktivität noch mehr hervortritt.

(Fortsetzung folgt.)

## Struktur und Bildung der Huminsäuren und Kohlen.

### (3. Mitteilung.)

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

(Eingeg. 29.12. 1922.)

Dem von mir in den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> entwickelten Standpunkt, nach dem die natürlichen Huminsäuren einen Furankern enthalten und echte Carbonsäuren sind, haben sich jetzt F. Fischer und H. Schrader insofern genähert<sup>2)</sup>, als sie die Möglichkeit der von mir angegebenen Konstitution zugeben. Vordem hatten sie mit Entschiedenheit die Anschauung vertreten, die Huminsäuren seien aromatische Phenole, Gegenwart eines Furankerns sei ausgeschlossen. Zugunsten einer Benzolstruktur der Huminsäuren und des verwandten Lignins werden von Fischer und Schrader die Ergebnisse der

Druckoxydation angeführt, welche in beiden Fällen Benzolcarbonsäuren, bei der Furankerne enthaltenden Cellulose jedoch und dem Rohrzucker Furancarbonsäuren lieferten.

Die früher von den Autoren nur kurz mitgeteilten Versuche sind inzwischen ausführlich im 5. Band der „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“, Seite 186—332 beschrieben. Danach betrug die Menge der bei der Druckoxydation erhaltenen Benzolcarbonsäuren meistens nur 3—5 %. Diese geringe Ausbeute berechtigt aber, wie das vor kurzem hinsichtlich des Lignins von R. Willstätter<sup>3)</sup> betont ist, nicht zu dem Schlusse, das Ausgangsmaterial habe Benzolstruktur gehabt, zumal die Versuche bei hoher Temperatur (200°) vorgenommen wurden.

Weiterhin geht aus der neuerlichen Veröffentlichung (S. 206, 207, 208) hervor, daß aus Cellulose und Rohrzucker nicht nur Furan, sondern gleichzeitig Benzolcarbonsäuren (Mellitsäure, Isophthalsäure) erhalten wurden. Diese entstehen also aus Stoffen, die, wie der Rohrzucker, keinesfalls Benzolstruktur haben; das Druckoxydationsverfahren ist demnach zur Konstitutionsbestimmung nicht geeignet. Ebenso wie Rohrzucker geben die aus Zucker herstellbaren Huminsäuren, welche den natürlichen nahe verwandt sind, Säuren der Furan- und Benzolreihe nebeneinander.

Ist somit die Benzolstruktur von Lignin und Huminsäuren nicht sichergestellt, so bleibt anderseits festzustellen, ob das Fehlen von Furankernen durch die Druckoxydation einwandfrei erwiesen ist. Das ist tatsächlich nicht der Fall. Fischer und Schrader haben unberücksichtigt gelassen, daß der Furankern weit unbeständiger ist als der Benzolkern und leicht gesprengt wird. Furancarbonsäure bildet bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge<sup>4)</sup> ja schon bei Einwirkung von Sauerstoff auf die wässrige Lösung in Gegenwart des Lichtes<sup>5)</sup> Maleinaldehydsäure. Benzofuran (Cumaron) liefert mit Salpetersäure neben Nitrocumaronen Nitrosalicylsäure<sup>6)</sup> und geht beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck in Oxyphenylacet-aldehyd über<sup>7)</sup>, der dann weiter zerfällt. Danach muß auch bei der Druckoxydation, Einwirkung von 5 n. Sodalösung bei 200° unter gleichzeitigem Einleiten von Luft, Aufspaltung von Furankernen erfolgen. Wenn trotzdem aus natürlichen Huminsäuren und Cellulose unzersetzte Furanzverbindungen erhalten wurden, so ist zu berücksichtigen, daß die Zerfallsneigung der Furane nicht in allen Fällen die gleiche ist; sie ist abhängig von der Art der Substituenten und dem Polymerisationsgrad. Beispielsweise ist das im Cumaronharz vorliegende trimolekulare Benzofuran nach meinen früheren Feststellungen durch Druckerhitzung mit alkoholischer Kalilauge, im Gegensatz zum Monomeren, nicht spaltbar. Daß künstliche und natürliche Huminsäuren hinsichtlich der Molekulargröße nicht unbedingt auf eine Stufe zu stellen sind, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß erstere durch eine gewaltsame Reaktion bei höherer Temperatur, unter dem Einfluß starker Mineralsäuren entstehen, letztere dagegen sich bei niedrigen Wärmegraden innerhalb langer Zeiträume in der Natur bilden. Übrigens war die Menge der von Fischer und Schrader erhaltenen Furankörper selbst bei der Cellulose nur geringfügig, und eine Isolierung der Furancarbonsäure ist in keinem Falle erfolgt.

Fischer und Schrader haben zum Nachweise der Furanzverbindungen die von der Druckoxydation erhaltene Reaktionsmasse behufs Entcarboxylierung mit Natronlauge unter Druck auf 400° erhitzt und das entstehende Gas mit der Fichtenspanreaktion auf Furan geprüft. Bei der Cellulose, dem Rohrzucker und den Zuckerhuminsäuren trat die für Furan charakteristische Grünfärbung ein, beim Lignin, den natürlichen Huminsäuren und Kohlen blieb der Span nicht etwa unverändert, färbte sich vielmehr karminrot. Aus diesem Befund auf das Fehlen von Furankernen im Lignin, den Huminsäuren und Kohlen zu schließen, erscheint bedenklich, zumal Fischer und Schrader gleichzeitig das Auftreten eines basischen Geruchs beobachtet haben. Im Gegensatz zum Rohrzucker, den Zuckerhuminsäuren und der Cellulose sind technisches Lignin, natürliche Huminsäuren und Kohlen stickstoffhaltig. Der Stickstoff wird beim Erhitzen mit Lauge auf 400° unter Druck zum Teil in Form von Ammoniak (und Aminen) abgespalten, das bei der hohen Temperatur mit Furan unter Bildung von Pyrrol reagiert<sup>8)</sup>. Dieses bedingt die von Fischer und Schrader beobachtete Rotfärbung des Fichtenspans. Die Reaktion spricht daher eher für als gegen Vorliegen von Furankernen.

Außer Fischer und Schrader hat sich, auch neuerdings wieder, W. Eller für die Phenolnatur der Huminsäuren aus-

<sup>1)</sup> Ber. 55, 2637 [1922].

<sup>2)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. II, 3. Teil, S. 68.

<sup>3)</sup> Ber. 46, 1563 [1913].

<sup>4)</sup> Ber. 30, 2094 [1897].

<sup>5)</sup> Ber. 84, 1806 [1901].

<sup>6)</sup> Der leichte Übergang von Furan- in Pyrrolkörper ist bekannt. Beispieleweise liefert Furancarbonsäure beim Destillieren des Ammonsalzes Pyrrol.

<sup>7)</sup> Radioaktivität, pag. 300f.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 34, 437 [1921] und 35, 165 [1922].

<sup>9)</sup> Brennstoffchemie 3, 841 [1922].

gesprochen<sup>9)</sup>), und zwar auf Grund seiner Synthese der Huminsäuren aus Phenolen durch Oxydation mit Kaliumpersulfat. Dabei entsteht intermediär Chinon; den weiteren Reaktionsverlauf denkt sich E l l e r in der Weise, daß Oxychinon gebildet wird und gleichzeitig Polymerisation eintritt. Den Beweis für oxychinide Struktur der Huminsäuren hat er aber nicht erbracht. Er weist freilich darauf hin, daß Chinon, welches sich unter normalen Bedingungen nicht nitrieren läßt, beim Behandeln mit siedender Salpetersäure einen Nitrokörper liefert, der mit dem normalen Nitrierungsprodukt der Huminsäure identisch ist. Dieser Befund ist in Wirklichkeit nicht ein Argument für, sondern gegen die E l l e r s che Anschauung. Bei Siedehitze wirkt die Salpetersäure nicht nur nitrierend, sondern zunächst oxydierend und ringsprengend auf Chinone. Daß der Chinonkern durch oxydierende Agenzien leicht aufgespalten wird, ist bekannt. So geht Naphthochinon unter dem Einfluß von Salpetersäure in Phthalsäure über. Benzochinon bildet nach Untersuchungen von R. K e m p f<sup>10)</sup> mit Persulfat (in Gegenwart von Silbersulfat) schon bei Zimmerwärme die zweibasische Maleinsäure. Maleinsäureanhydrid ist aber nichts anderes als Diketodihydrofuran, so daß ein Übergang in die Furanreihe bei der E l l e r s chen Huminsäuresynthese erklärlich ist.

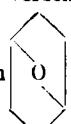
Für die Carbonsäurenatur der Huminsäuren spricht außer dem von mir früher bereits Angeführten (Sodalöslichkeit, Veresterungsvermögen und Verseifbarkeit des Esters, Leitfähigkeitsbestimmungen, Abspaltung von Kohlensäure während des Erhitzen auf 250° unter Bildung von alkalilöslichem Pyrohuminsäureanhydrid, das nach dem Hydratisieren wiederum Kohlensäure abgibt) eine neuere von E l l e r selbst gemachte, aber nicht ausgewertete Beobachtung: Die Huminsäuren beginnen schon wenig oberhalb 70° Kohlensäure abzugeben, ohne aber ihren Säurecharakter zu verlieren. Dieses Verhalten ist bei Gegenwart von Polycarbonsäuren leicht, bei Vorliegen von Phenolen kaum zu erklären.

E l l e r s Annahme, aus Chinon entstehe durch Oxydation Oxychinon, das infolge der Nähe von Carbonyl und Hydroxyl Säurecharakter habe, ist nicht in Einklang zu bringen mit neueren Untersuchungen von Weitz und Scheffer<sup>11)</sup>. Letztere erhielten bei der Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsperoxyd auf Chinon nicht etwa Oxychinone, sondern primär neutrale Ketonoxide (Abtötigung der Äthylenbindung durch Sauerstoff), die leicht weiter zerfallen. E l l e r verwendet für die Oxydation des Chinons Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung. Auch hier wirkt Wasserstoffsperoxyd.

Unvereinbar mit der Oxychinonstruktur ist endlich der nachfolgend beschriebene Reduktionsversuch: 2 g Huminsäure wurden mit 5 ccm hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und 2 g rotem Phosphor 12 Stunden auf 200° C erhitzt. Das nach Wasserzusatz erhaltenen Reduktionsprodukt war gegenüber dem Ausgangsmaterial stark verändert; es war nicht mehr braunschwarz, sondern hellgelb gefärbt, löste sich aber noch in Sodalösung und ließ sich durch 3%ige alkoholische Salzsäure verestern. Der Säurecharakter war also erhalten geblieben, er würde verschwunden sein, wenn die Huminsäuren Oxychinone wären.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß in den Huminsäuren neben Carboxyl- auch Hydroxylgruppen vorkommen.

Zugunsten einer Benzolstruktur der Huminsäuren führt E l l e r noch an, daß sich bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure Chloranil bilde. Dies entsteht aber bekanntlich aus den verschieden-



artigsten organischen Verbindungen. Ein peri-Difuran würde

ebenfalls Chloranil und bei der Druckoxydation, nach F i s c h e r und Schrader, Benzolcarbonsäuren liefern.

Bezüglich Bildung der Huminsäuren und Kohlen aus vermoderndem Holz stehen F i s c h e r und Schrader trotz aller Einwände noch auf dem Standpunkte, daß lediglich das Lignin eine Rolle gespielt hat, während die Cellulose durch Bakterien aufgezehrt wurde. Dem Einwande P o t o n i é s<sup>12)</sup>, der in Ligniten Cellulose unmittelbar nachgewiesen hat, begegnen F i s c h e r und Schrader mit dem Hinweis, bei den Untersuchungen P o t o n i é s habe es sich nicht um eigentliche Humuskohle, sondern um „mumifiziertes“ Holz gehandelt, der Befund sei daher nicht beweisend. D o n a t h und L i s s n e r<sup>13)</sup> haben aber auch in normalen Braunkohlen Anzeichen für Gegenwart von Cellulose aufgefunden (Reduktionsvermögen eines salzsauren Auszugs). Mir ist es gemeinsam mit G. W i s b u r gelungen, aus gewöhnlichen

Braunkohlen Cellulose als solche abzuscheiden. Die Kohlen wurden zunächst mit 10%iger Natronlauge gekocht, um Pyrohuminsäureanhydrid zu lösen. Das unlösliche wurde wiederholt nacheinander mit Bromwasser und Natronlauge behandelt, die zurückbleibende Cellulose durch Struktur und Verhalten gegen Jod gekennzeichnet. Daß die Zersetzung der Cellulose überschätzt wird, hat W. G o t h a n<sup>14)</sup> nachgewiesen. Endlich ist noch ein von F i s c h e r und Schrader selbst vorgenommener Versuch bemerkenswert; sie erhielten bei der Druckoxydation von Braunkohle neben Benzolcarbonsäuren Bernsteinsäure, die von ihnen ebenfalls bei der Druckoxydation der Cellulose, hier als ein ganz besonders charakteristisches Abbauprodukt, erhalten wurde. Die Bernsteinsäure ist anscheinend durch Hydratisierung eines Furankerns entstanden. Es bildet sich zunächst unter Öffnung des Ringes Dioxydivinyl, das unbeständig ist und sich in Succinaldehyd umlagert. Letzterer oxydiert sich zur Säure.

Die Umwandlung der aus dem Holz entstehenden Huminsäure in Braunkohle erfolgt, wie schon früher ausgeführt<sup>15)</sup>, durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, unter Bildung von Pyrohuminsäureanhydrid und Pyrohuminketon. Nebenbestandteile sind Bitumen, Cellulose, Lignin und Mineralstoffe. In der Frage der Steinkohlenbildung waren bis vor kurzem die Meinungen geteilt. Meinerseits wurde der Standpunkt vertreten und durch Versuche belegt<sup>16)</sup>, daß entsprechend der B e r o l d i n g e n s chen Umwandlungstheorie aus Torf Braunkohle, aus dieser wiederum Steinkohle und Anthracit entstehen seien. D o n a t h war dagegen der Ansicht<sup>17)</sup>, Braunkohle und Steinkohle seien grundverschieden, Braunkohle sei nicht in Steinkohle unwandelbar, zur Bildung der Braunkohle habe vorwiegend ligninreiches pflanzliches, zur Bildung der Steinkohle hauptsächlich proteinreiches tierisches Material beigetragen.

Neuerdings<sup>18)</sup> haben sich aber D o n a t h und L i s s n e r im wesentlichen meinem Standpunkt angeschlossen. Es ist nun auch noch gelungen, was von anderer Seite vielfach vergeblich versucht war, Braunkohle in ein der Steinkohle ähnliches Material umzuwandeln, und zwar durch Erhitzen unter Druck. 5 g bitumenarme gepulverte Braunkohle wurden im Einschlüßrohr mit einem leichten Mineralöl (Flüssigkeitsgrad 7 bei 20°) 12 Stunden auf etwa 300° erhitzt. Das Öl vergast zum Teil und erzeugt hierdurch den erforderlichen Druck. Nach dem Erkalten wurde das Öl entfernt, der Rückstand mit Äther ausgewaschen und schließlich mit 10%iger Natronlauge ausgezogen, die aber nur sehr geringe Mengen herausnahm. Das unlösliche war schwarz und zeigte das chemische Verhalten von Steinkohle. Es war selbst durch schmelzendes Alkali nicht in Lösung zu bringen, das bekanntlich Braunkohle unter Bildung von huminsaurem Alkali völlig aufspaltet. Die für Braunkohle charakteristische Reaktion mit verdünnter Salpetersäure (sogenannte Ligninreaktion) trat nicht ein, die Säure zeigte keine nennenswerte Einwirkung. Rauchende Salpetersäure (1,52) bildete ebenso wie mit Steinkohle<sup>19)</sup> ein charakteristisches acetonlösliches Nitrierungsprodukt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand eine wasserunlösliche Additionsverbindung.

Anwendung von Druck ist zur Herbeiführung der Umwandlung erforderlich. Erhitzt man Braunkohle im offenen Gefäß mit Zylinderöl einige Stunden auf 250—300°, so verläuft die Reaktion in anderem Sinne. Die Kohle ist dann freilich fast unlöslich in 10%iger Natronlauge, in der sich unbehandelte Braunkohle bekanntlich zum größten Teil auflöst; sie wird aber durch schmelzendes Alkali noch völlig in lösliche Verbindungen überführt. Es findet bei der Erhitzung im offenen Gefäß ein Übergang des in Lauge löslichen Pyrohuminsäureanhydrids in das unlösliche, durch Kalischmelze ebenso wie Benzophenon spaltbare Pyrohuminketon statt.

In einem Punkte unterscheidet sich das durch Druckerhitzung erhaltene Material von der natürlichen Steinkohle; durch das Fehlen von Carboiden und die hierdurch bedingte Glanzlosigkeit. Die Carboide, welche allerdings in den meisten Steinkohlen nur in geringer Menge enthalten sind, bilden sich in der Natur aus den Wachs- und Harzstoffen der Braunkohle; es entstehen zunächst, bei Steigerung der Temperatur und des Druckes, erdölgartige Kohlenwasserstoffe, diese gehen durch Polymerisation und Oxydation oder Schwefelung in asphaltartige Produkte, die Carboide, über. Künstlich lassen sich die Carboide durch Einleiten von Luftsauerstoff in erhitze Mineralöle herstellen; mischt man sie mit der unter Druck erhitzen Braunkohle, so erhält man „synthetische“ Steinkohle.

Über die Vorgänge bei der Druckerhitzung von Braunkohle, welche für die Chemie der Steinkohle von Wichtigkeit sind, wird später berichtet werden.

[A. 292.]

<sup>9)</sup> Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 12./11. 1922.

<sup>10)</sup> Ber. 39, 3715 [1907].

<sup>11)</sup> Ber. 54, 2327 [1921].

<sup>12)</sup> Braunkohle 21, 365 [1922].

<sup>13)</sup> Brennstoffchemie 8, 231 [1922].

<sup>14)</sup> Braunkohle 21, 401 [1922].

<sup>15)</sup> Angew. Chem. 35, 166 [1922].

<sup>16)</sup> Angew. Chem. 32, 114 [1919].

<sup>17)</sup> Kohle und Erdöl 1920, S. 15.

<sup>18)</sup> Brennstoffchemie 3, 232 [1922].

<sup>19)</sup> Angew. Chem. 31, 119 [1918].