

eigneten Bedingungen findet, um den jeweilig gewünschten Effekt zu erzielen. In dem Streben nach diesem Ziele sind wir erst in der ersten Etappe angelangt. Als Führer dient uns die Wernersche Theorie, und für die überaus wertvollen Vorarbeiten sind wir allen jenen dankbar, die sich mit dem Studium der komplexen Metallsalze beschäftigt haben. Da Bonn durch seinen jetzigen Vertreter der Chemie eine wichtige Stätte solcher Arbeiten geworden ist, so gereicht es mir zur besonderen Freude, einige praktische Nutzenwendungen dieser rein wissenschaftlichen Arbeiten an dieser Stelle mitteilen zu können.

[A. 183.]

Die Zusammensetzung der Lignite.

(Beitrag zur Frage der Kohlenbildung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und Prof. Dr. G. WISBAR.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt
Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 14./7. 1924.)

Als Lignite bezeichnet man Braunkohlen, welche noch die Struktur des Holzes aufweisen, aus dem sie entstanden sind. Über ihre Zusammensetzung ist bisher nur wenig bekannt; sie enthalten wechselnde Mengen Wasser und Asche, die Reinkohle weist nach Langbein¹⁾ 71–73 % Kohlenstoff, 5,2–6,0 % Wasserstoff, 21–23,8 % Sauerstoff (einschließlich Schwefel und Stickstoff) auf. Aus den Elementaranalysen lassen sich naturgemäß keine näheren Schlüsse auf die Einzelbestandteile ziehen. Wir haben zwei typische Lignite, die uns von der Preußischen Geologischen Landesanstalt zur Verfügung gestellt waren, näher untersucht.

Die Proben wurden zunächst mit Benzol behufs Entfernung des Bitumens extrahiert. Dann wurde mit Ammoniak digeriert, um freie Huminsäuren auszuziehen. Ein anderer Teil wurde in grob zerkleinertem Zustande mit 10%iger Natronlauge zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Sandbade erhitzt, um auch die in Anhydridform vorliegenden Huminsäuren in Lösung zu bringen. Dabei löste sich gleichzeitig ein Teil des vorliegenden Lignins in Form von Ligninsäuren.

¹⁾ Vgl. Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle, 1916, S. 185.

Die alkalilöslichen Anteile hatten faserige Struktur, sie konnten noch Cellulose, Lignin sowie deren neutrale Umwandlungsprodukte (Humine) enthalten. Behufs Abtrennung der Cellulose wurde mit Natronlauge unter Druck erhitzt: Je 2 g wurden mit 25 ccm 6%iger Lauge in einem kleinen eisernen Autoklaven (Inhalt 60 ccm) 4 Stunden bei 150° im Ölbad behandelt. Dann wurde durch ein feinmaschiges Kupfersieb filtriert. Die Cellulose blieb grau gefärbt auf dem Siebe zurück, sie konnte durch wenig Brom und Natronlauge leicht gebleicht werden und gab mit Chlorzinkjod die charakteristische Blaufärbung. Aus der alkalischen Lösung wurden reichliche Mengen von Huminstoffen gewonnen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Zahlenwerte gibt die Tabelle. Nach dieser enthalten die Lignite ebenso wie gewöhnliche Braunkohle in wechselnden Mengen freie Huminsäuren, Huminsäureanhydride und neutrale Humine, außerdem Lignin und Cellulose.

Der Cellulosegehalt wurde zu 9 und 10 % ermittelt, er ist aber in Wirklichkeit etwas größer, da sich bei der Einwirkung des Alkalis auf die Cellulose unter Druck partielle Aufspaltung nicht ganz vermeiden läßt.

Ein dritter, nicht vollständig untersuchter Lignit enthielt 5 % Cellulose. Handelt es sich lediglich um die Abscheidung der Cellulose, so erfolgt diese einfacher als oben beschrieben durch unmittelbare Druckerhitzung der Lignite mit 6%iger Natronlauge auf 180° während eines Zeitraumes von 4–5 Stunden.

Gänzlich anders als die beschriebenen Lignite verhielt sich ein sogenannter pechkohliger, aus Schlesien stammender Lignit. Er zeigte teilweise noch deutliche Holzstruktur, zum Teil ein pechartiges Aussehen und war braunschwarz gefärbt. Durch Auskochen mit 10%iger Natronlauge waren nur 5 % Gesamtsäuren ausziehbar, einschließlich 2,5 % freier Huminsäuren. Die ungelöste Hauptmenge wurde mit 6%iger Natronlauge 4 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Es waren aber nur noch 25 % in Lösung zu bringen. Erst durch Druckerhitzung mit 10%iger Lauge auf 200° wurde der größte Teil (bis auf 5 %) gelöst. Der kleine Rest wurde unter wiederholtem Behandeln mit Brom und Natronlauge auf Cellulose geprüft, es waren höchstens Spuren zugegen.

Zusammensetzung zweier Lignite.

Fundort des Lignits	Aussehen	Art des ursprünglichen Holzes	Wasser- gehalt	Aschen- gehalt	Bitumen- gehalt	Mit Ammoniak ausziehbare freie Huminsäure	Mit 10 %iger Natronlauge ausziehbare freie Humin- und Ligninsäuren	In 10 %iger Natronlauge unlös- liche Bestandteile		Auf wasserlös- liche Stoffe und Spaltungspro- dukte entfal- lender Rest
			%	%	%	%	%	Cellu- lose	Lignin und Humine (als Differ.)	
Aus der mittel- deutschen Braunkohle	Braune fest zusammen- hängende Masse von ausge- sprochener Holzstruktur, zum Teil mit Borke bedeckt	Coniferen- holz	7,3	1,7	0,2	2,5	33,5	9	40	5,8
Niederlausitz Miocän Grube Marie II	Braune fest- zusammen- hängende Masse von Holzstruktur	dsgl. (Tuxodium)	9	1,5	0,3	4,5	24,5	10	28	22,2

Bei dem pechkohligen Lignit ist die Inkohlung offenbar schon viel weiter fortgeschritten als bei gewöhnlicher Braunkohle, die sich bei 150° in 6%iger Natronlauge bis auf geringfügige Mengen Cellulose löst. Man wird den pechkohligen Lignit als einen Übergang von der Braunkohle zur Steinkohle bezeichnen können.

Der beträchtliche Cellulosegehalt der drei ersteren Lignite ist bemerkenswert im Hinblick auf die Fischer-Schradersche Lignintheorie, nach der nur das Lignin zur Kohlenbildung beiträgt, während die Cellulose durch Bakterien aufgezehrt werden soll. Qualitativ ist Cellulose in Ligniten schon von R. Potonié, unter Anwendung der Schulzeschen Macerisationsflüssigkeit, nachgewiesen worden. Diesem Befunde hat aber F. Fischer keine Bedeutung für die Lignintheorie beigelegt, da nach seiner Anschauung die Lignite nicht als Kohle, sondern als „mumifiziertes“ Holz anzusehen sind, das durch Gegenwart von Huminsäure und huminsäuren Salzen vor der Zersetzung durch Bakterien bewahrt blieb, so daß der Cellulosebefund nichts Auffälliges habe. Uns scheint auf Grund obiger Untersuchungen die Bezeichnung „mumifiziertes“ Holz nicht glücklich gewählt zu sein.

Das Holz hat im Lignitstadium eine tiefgreifende chemische Umwandlung erfahren und im wesentlichen Kohlencharakter angenommen, wenn auch die Methoxylzahl höher liegt.

Während ursprüngliches Holz 50–56 % Cellulose (bezogen auf Trockensubstanz) enthält, wurden von uns in den Ligniten im günstigsten Falle nur 10 % Cellulose gefunden. Die untersuchten Lignite waren harte, fest zusammenhängende Massen von ausgesprochener Holzstruktur, die keinerlei Bakterientätigkeit erkennen ließen. Die Cellulose kann also nicht durch Bakterien aufgezehrt sein, sie muß vielmehr, bis auf den ermittelten Rest, eine chemische Umwandlung in Kohlenstoffsubstanz erfahren haben.

Für die Bildung von Kohlebestandteilen aus Cellulose spricht auch noch folgendes: Die Lignite gehen mit der Zeit in Pechkohle²⁾ über. Diese enthält nach unseren Untersuchungen nur minimale Mengen Cellulose. Während der Übergangszeit kommt eine Bakterieneinwirkung nicht in Frage. Folglich muß die im Lignit bis zu 10 % ermittelte Cellulose durch chemische Prozesse, wie z. B. Wasser- und Kohlensäureabspaltung in Kohle umgewandelt sein.

Daß Cellulose leicht in Huminstoffe, also Kohlebestandteile, überführbar ist, zeigt folgender Versuch: Reine Watte wurde in einem weiten Reagensglase mit hochsiedendem Mineralöl übergossen und 4 Stunden auf 200–250° erhitzt. Dabei trat Abspaltung von Kohlensäure ein. Nach beendeter Erhitzung wurde das Öl mit Äther entfernt; die Watte war braun bis braunschwarz und gab nicht mehr die Chlorzinkjodreaktion. Beim Erhitzen mit 10 % iger Natronlauge auf 200° im Autoklaven erhielt man, neben unangegriffenem Material, eine braunschwarze Lösung, aus der beim Ansäuern beträchtliche Mengen von Huminsäuren ausfielen.

In der Natur kommen natürlich nicht so hohe Temperaturen für die Umwandlung der Cellulose in Betracht. Dafür wirken Druck, lange Zeiträume und Katalysatoren reaktionsfördernd. Es ist darauf hinzuweisen, daß auch die Bildung von Pyrohuminsäureanhydrid (Braunkohlenbestandteil) aus freier Huminsäure, welche im Laboratorium, wie früher gezeigt wurde, erst bei 200–250° er-

folgt, in der Natur schon bei niedrigen Wärmegraden vor sich geht.

Unsere Auffassung vom Wesen der Lignite findet eine wesentliche Stütze in dem Urteil der Preussischen Geologischen Landesanstalt, wie es von Prof. Gothan in den „Fortschritten der Geologie und Paläontologie“ präzisiert ist³⁾. Gothan schreibt:

„Es ist ganz unmöglich, für die Lignite gewissermaßen einen Separatkohlungsvorgang innerhalb der Braunkohle einzuräumen. Sie treten zwar in der jungen Braunkohle noch besonders deutlich und gut beschaffen hervor, werden jedoch bei weiterem Vorschreiten der Kohlengung, beim „Pechkohligwerden“ selbstverständlich in die homogene Kohlenmasse aufgenommen und sind dann in dieser nicht ohne weiteres mehr zu erkennen. Die Kohlenmikroskopie jüngerer und älterer, mehr steinkohliger Kohlen lehrt in Übereinstimmung damit, daß in diesen Kohlen solche Lignite ebenfalls zahlreich enthalten sind. Eine Trennung des „mumifizierten“ und sonstigen Materials in der Kohlenmasse ist da gar nicht möglich. In der jüngeren Braunkohle und erst recht im Torf sind sie nur als Koniferenhölzer noch leicht herauszuerkennen, und dies rührt von ihrer größeren Resistenzfähigkeit durch die stark verholzten und zum Teil verharzten Zellen her, nicht von „Mumifizierung“ durch Humussubstanz.“

Als unsere Untersuchungen schon im Gange waren, wurde uns durch ein Referat in der „Brennstoffchemie“, die in einer französischen Zeitschrift veröffentlichte Arbeit von Schulz und Hamackova⁴⁾ „Über die Cellulose in Kohlen“ bekannt. Die genannten Forscher haben in Ligniten durch Behandeln mit Chlor und Natriumsulfid bis zu 12 % Cellulose (bezogen auf Reinelignit) nachgewiesen. Allerdings fand sich die Cellulose nur in Ligniten, die noch völlig holzähnliches Aussehen hatten. Da aber der Cellulosegehalt nicht in klarem Zusammenhange mit dem Alter der Lignite stand, und da ferner unter den zahlreichen untersuchten Kohlen (auch Braunkohle und Fusain) nur vier Lignite sich als cellulosehaltig erwiesen, halten die Verfasser den Umstand, daß die Cellulose des Holzes in diesen Fällen beim Inkohlungsprozeß bis zum geologischen Alter des Tertiärs erhalten geblieben ist, doch mehr für einen Zufall, der nicht gestattet, allgemeine Schlußfolgerungen auf die Entstehung der Kohlen zu ziehen.

Dieser Auffassung vermögen wir uns nicht anzuschließen. Von einem Zufall kann, auch im Hinblick auf unsere Untersuchungen, keineswegs die Rede sein. Die Lignite haben unter ganz verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen gelagert. Infolgedessen ist es erklärlich, daß in einigen noch Cellulose enthalten ist, während bei anderen eine mehr oder minder völlige Umwandlung der Cellulose in Kohlesubstanz erfolgt ist.

Wir stehen nach alledem auf dem Standpunkte, daß zur Kohlebildung sowohl Lignin wie Cellulose beigetragen haben.

[A. 166.]

Zur Frage des Lötens von Aluminium.

Von Dr. O. SPENGLER, Dessau.

(Eingeg. 6./10. 1924.)

Dr. Rostovsky, Berlin, beschäftigt sich in der Z. ang. Ch. 37, 754 [1924] mit dem von mir verfaßten Artikel über das Löten von Aluminium¹⁾. Bei der Durchsicht der Rostovskyschen Betrachtungen

³⁾ Verlag Borntraeger, Berlin 1924, S. 21 (Fußnote).

⁴⁾ Brennst.-Ch. 5, 123 [1924].

¹⁾ Z. ang. Ch. 1924, S. 532–34.

²⁾ Vgl. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle, 1910, S. 101.