

kam, wollte er mit Rücksicht auf seine angegriffene Gesundheit nicht mehr in den neugebildeten Vorstand der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft eintreten, sondern zog sich ins Privatleben zurück.

Paul Julius war eine Persönlichkeit, an der keiner vorbeigehen konnte, ohne zu ihr Stellung zu nehmen. Fast alle Menschen wußte er zu fesseln. Vor allem verstand er es, seine Mitarbeiter im Hauptlaboratorium zu einer freudigen Arbeitsgemeinschaft zusammenzuschweißen und sie mit sich fortzureißen. Alle die, bei welchen er eine stärkere Resonanz verspürte, wußte er nachhaltig zu fördern. Die Freude, die er an dem Auffinden einer neuen Reaktion oder neuer Zwischenprodukte und Farbstoffe empfand, ließ ihn aber nie das wirtschaftliche vergessen. So erklärt es sich, daß er seine Mitarbeiter schon sehr bald veranlaßte, ihre Arbeiten nach der wirtschaftlichen Seite durch kalkulatorische Überlegungen zu kontrollieren. Und dann war noch etwas charakteristisch für seine Arbeitsmethode: Glaubte er ein neues, aussichtsreiches Gebiet vor sich zu sehen, so setzte er alle Kräfte zur raschen Eroberung dieses Gebietes an. Jede Zersplitterung war ihm zuwider. Außer auf seiner hervorragenden erforderlichen Begabung beruht auf jenen Eigenschaften sein industrieller Erfolg, der ihm noch dadurch erleichtert wurde, daß er die Ergebnisse seiner Arbeiten seinen Vorgesetzten in geschickter, klarer und gewinnender Weise darzulegen verstand.

Julius hatte ein cholerisches Temperament. Dies hätte ihm verhängnisvoll werden können, wenn es nicht gepaart gewesen wäre mit einer großen Herzensgüte. So oft sein aufbrausendes Wesen ihn zu heftigen Zusammenstößen mit den Menschen seiner Umgebung führte, immer war er rasch und willig bereit, geschlagene Wunden zu heilen. Sein Lösungswort war stets: „Leben und leben lassen.“ Und an sein „goldenes Wiener Herz“ appellierte man fast nie vergebens. Ein Fernerstehender hätte nicht geglaubt, daß hinter seinem oft herrischen Wesen solch weiche Warmherzigkeit verborgen war. Immer war er gern bereit, da, wo sich

zwischen anderen Gegensätze auftaten, ausgleichend und versöhnend zu wirken. Er hat hierdurch dem Unternehmen, dem er verbunden war, manch großen Dienst erwiesen.

Julius nahm nicht nur an seiner Wissenschaft regen Anteil, sondern auch an vielen anderen Dingen, die ein kulturell hochstehender Mensch zu schätzen pflegt. Vor allem war er ein Freund guter Literatur. Seine Belesenheit setzte seine Zuhörer oft in Erstaunen. Und sie war wohl außer einer natürlichen Begabung der Grund, daß er über einen glänzenden Stil verfügte und ein packender Redner war. Auch als Sammler von Münzen und besonders von Medaillen ist er bekannt geworden. Seine in numismatischen Kreisen geschätzte reiche Medaillensammlung fand in einer wertvollen Fachbibliothek ihre Ergänzung. Kurz, er war ein großer Freund einer verfeinerten Kultur. Hierzu gibt auch sein mit auserlesinem Geschmack eingerichtetes Heidelberg-Heim, das er im Jahre 1924 bezog, Zeugnis. Man war bisweilen versucht zu glauben, es sei in ihm eine Persönlichkeit der Barockzeit wieder lebendig geworden.

Daß ein Mann von solchem Wesen lange Jahre hindurch der Mittelpunkt geselligen Lebens war, ist leicht begreiflich. Während des Krieges und zumal nach dessen Ende zog er sich aber mehr und mehr vom geselligen Verkehr zurück. Der unglückliche Ausgang des Feldzuges, Revolution und Inflation und nicht zuletzt die feindliche Besetzung mit ihren widerwärtigen Begleiterscheinungen wirkten auf ihn stark verbitternd ein. In die neue politische und wirtschaftliche Lage und Entwicklung konnte er sich nicht mehr recht hineinfinden. Kurz nach dem Kriege war es, wo er einer verhetzten Arbeiterschaft unter Einsatz seiner Person mutig und fest entgegengrat. Er wurde damals beschimpft und sogar tätlich angegriffen. Trotz dieser, bei seiner weichen Natur doppelt schmerzlichen Erfahrungen verlor er seine Herzensgüte nicht, die ihm bis zur letzten Stunde treu blieb. In unserer schweren und harten Zeit sind uns warmherzige hervorragende Menschen wie Paul Julius nötiger denn je. A. Lüttringhaus. [A. 9.]

## Untersuchungen über Lignin, Huminsäuren und Humine.

Von Dr. W. Fuchs, Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

Vorgetragen in der Technischen Hochschule Darmstadt am 26. November 1930.

(Eingeg. 5. Dezember 1930.)

### I.

Das Lignin des Holzes hat man besonders in Form isolierter Präparate untersucht; als solche standen Salzsäurelignin, Alkalilignin und Ligninsulfonsäure zur Verfügung, amorphe Körper von fraglicher Einheitlichkeit, Präparate, über deren Gewinnung man heute wohl nichts mehr zu sagen braucht. Von dem im Holz ursprünglich enthaltenen Lignin, welches man genuines Lignin<sup>1)</sup> genannt hat, weichen die genannten drei Präparate mehr oder minder ab. Dies ergibt sich schon aus Tabelle 1, in der einige Daten über genuines Lignin und die Ligninpräparate aus Fichtenholz zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Bezeichnung	C %	H %	O %	OCH <sub>3</sub> %	C:H
Genuines Lignin . . . . .	63,1	5,9	31,0	17,7	1:1
Salzsäure-Lignin . . . . .	64,4	5,9	29,8	14,4	1:1
Ligninsulfonsäure . . . . .	66,3	6,4	27,3	14,8	1:1
Ligninsäure . . . . .	64,0	5,5	31,5	13,5	1:1

<sup>1)</sup> W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.

Die isolierten Ligninpräparate sind vielfach studiert worden. Sie enthalten Methoxylgruppen, Hydroxylgruppen, die methyliert, acetyliert, benzoxyliert usw. werden konnten, meist wohl auch Carbonylsauerstoff. Man hat auch Ligninpräparate erhalten, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind; Molekulargewichtsbestimmungen mit solchen ergaben Werte von etwa 700—1000. Auf Grund aller dieser Untersuchungen konnten Formeln aufgestellt werden (s. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Bezeichnung	Bruttoformel	Aufgelöste Formel
Salzsäure-Lignin	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>
Ligninsäure	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> (CHO)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub>
Ligninsulfonsäure	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>17</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

Die nicht aufgelösten Reste der Formeln der Tabelle 2 hat man durch Abbauversuche verschiedenster Art aufzuklären gesucht. Bei diesen Abbauversuchen hat man aliphatische Säuren, Phenolkörper, Benzolkörper, in manchen Fällen auch Zucker, Furankörper und "hydeec"

aromatische Substanzen enthalten. Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung über die Resultate von Abbauforschungen, wie sie etwa 1927 in der Literatur vorlagen.

Aus allen diesen Angaben kann man nur ein sehr ungefähres Bild von der Konstitution des Lignins gewinnen. Überdies fallen Unterschiede zwischen dem genuinen Lignin und den Ligninpräparaten der Literatur auf. Wir beschlossen daher, das Lignin im Holze selbst zu untersuchen und die Resultate jeweils mit denen an einem isolierten Ligninpräparat zu vergleichen. Das Ziel der Untersuchung mußte die Aufklärung der einzelnen konstituierenden Gruppen, der Bausteine, der

nicht alle Acetylgruppen gleich fest sitzen, und daß mit der Zeit im Lignin des Holzes nicht wesentlich mehr Acetylgruppen verbleiben, wie in isoliertes Lignin eingeführt werden können.

Fichtenholz und ebenso auch Salzsäurelignin wurden ferner mit Diazomethan methyliert<sup>5)</sup>. Man erreicht bei geeigneter Arbeitsweise in etwa einer Woche einen kaum noch zu steigernden Grenzwert. Das methylierte Fichtenholz ist farblos, hat unveränderte Holzstruktur und gibt keine Ligninreaktionen. Wie die nachfolgende Übersicht zeigt, erhält man Methyllignine von fast demselben OCH<sub>3</sub>-Gehalt, wenn man Holz erst hydrolysiert

Tabelle 3:

Abbauprodukte	Genuines Lignin	Salzsäurelignin	Alkalilignin	Ligninsulfonsäure
Aliphatische Säuren	Einfachste Säuren (Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure)	Einfachste Säuren; Bernsteinsäure, Adipinsäure 1,2%	Einfachste Säuren; Malonsäure, Bernsteinäure 3,5%	Einfachste Säuren
Phenolkörper	Protocatechusäure, Brenzkatechin	Protocatechusäure und Brenzkatechin bis 20%, Vanillinsäure, Guajakol, Eugenol	Protocatechusäure bis 20% verschiedene Phenole	Protocatechusäure, 13–19%, Brenzkatechin, Vanillinsäure
Benzolkörper	Verschiedene Benzolcarbonsäuren bis zur Melitsäure	Verschiedene Benzolcarbonsäuren bis zur Melitsäure	—	—
Zucker	Reduzierender und vergärbarer Zucker nach Oxydation mit Benzopersäure	Reduzierender und teilweise vergärbarer Zucker	—	Kein Zucker
Hydroaromaten	—	Bei der Reduktion erhalten	—	—
Furankörper	—	Oxymethylfurfural	—	—

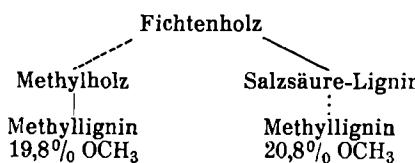
Molekulargröße, kurz der Strukturformel des Lignins sein.

Zur Feststellung der Sauerstofffunktionen haben wir die Acetylierung, die Methylierung sowie die Umsetzung mit Methylglykol benutzt.

Trägt man feuchtes Fichtensägemehl in die fünffache Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure ein, dann entsteht eine Acetylverbindung, welche im Acetylierungsgemisch unlöslich bleibt und sich äußerlich vom angewendeten Fichtenholz kaum unterscheidet. Dieses acetylierte Fichtenholz<sup>2)</sup> ist lange haltbar, verliert aber mit der Zeit etwas Acetyl. Die Analyse ergab, daß das acetylierte Holz fast ausschließlich aus Triacetylcellulose und Ligninacetat besteht. Der Nachweis der Triacetylcellulose ergab sich: 1. daraus, daß man bei Cellulosebestimmungen mit Chlor nach Cross und Bevan oder mit Chlordioxyd nach Erich Schmidt eine nur wenig angegriffene Triacetylcellulose erhält; 2. aus der Tatsache, daß die Triacetylcellulose im Holz ganz genau so wie andere gewonnene Triacetylcellulosen durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol nach Irvin und Hirst praktisch vollständig als Methylglucosid in Lösung ging.

Ebenso wie Fichtenholz verhielt sich auch Buchenholz<sup>3)</sup>. Nach derselben Methode wie Holz wurde auch Salzsäurelignin<sup>4)</sup> acetyliert. Hierbei entstand in sehr guter Ausbeute ein Acetat, welches für jede nachgewiesene und auch bei der Acetylierung unberüht gebliebene Methoxylgruppe eine freie acetylierbare Hydroxylgruppe enthielt. Das genuine Lignin enthielt demgegenüber nach dem Ergebnis der Berechnung in seiner Acetylverbindung noch mehr Acetylgruppen. Der Acetylverlust bei der Lagerung deutet indes darauf hin, daß

und dann das isolierte Lignin methyliert, oder wenn man Holz erst methyliert und dann hydrolysiert.



Die Ergebnisse von Methylierung und Acetylierung gestatten eine Differenzierung der nachgewiesenen Hydroxylgruppen des Lignins sowie einen Schluß auf die „Molekulargröße“. Isoliertes und genuines Lignin enthalten demnach auf ein stöchiometrisches Molekül von 800 eine mit Diazomethan methylierbare, wohl phenolische OH-Gruppe, daneben mindestens drei weitere durch Acetylierung erfaßbare Hydroxyle.

Weitere Tatsachen zur Beurteilung der Sauerstofffunktionen des Lignins lieferten folgende Versuche: Wenn man acetyliertes Fichtenholz mit Methylalkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure in der Bombe auf 125° erhitzt, dann geht, wie bereits erwähnt, Acetylcellulose völlig, Ligninacetat zum Teil in Lösung. Man dachte nun, eine partiell methylierte Hydroxylverbindung vom ungefähren Siedepunkt 125° müsse ein besonders geeignetes Medium für gewisse Umsetzungen der partiell methylierten Hydroxylverbindung Lignin sein. Eine solche Verbindung ist der bei etwa 125° siedende Monomethyläther des Glykols, das käufliche Methylglykol. Lignin geht beim Kochen mit Methylglykol und Salzsäure in Lösung, und zwar unter chemischer Mitwirkung des Methylglykols. Wir untersuchten Lignin, Acetyl-lignin, Methyllignin, Holz, Acetylholz und Methylholz; sie verhielten sich alle qualitativ gleich<sup>6)</sup>.

<sup>2)</sup> W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 948 [1928].

<sup>3)</sup> O. Horn, ebenda 61, 2542 [1928].

<sup>4)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, ebenda 62, 2647 [1929].

<sup>5)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, ebenda 62, 1691 [1929].

<sup>6)</sup> W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2125 [1929].

Die entstehenden Methylglykolderivate des Lignins, von uns kurz Methyline genannt, sind in Methylglykol, in Pyridin und Eisessig sowie in verdünntem Alkali spielend löslich, aber nicht in Sodalösung. Sie haben Phenolcharakter. Mit Dimethylsulfat und Alkali oder mit Diazomethan ließen sie sich methylieren.

Wir bestimmten den Methoxylgehalt aller unserer Methyline sowie ihrer methylierten Derivate. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und zeigen, daß bei der Reaktion zwei Methylglykolmoleküle in ein stöchiometrisches Ligninmolekül der Größe 800 eingetreten sind, wobei gleichzeitig eine freie, stark saure Phenolgruppe neu entstanden ist, die früher nicht vorhanden war. Dies läßt sich beweisen, indem man von Holz oder Lignin ausgeht, die man vor der Umsetzung mit Methylglykol mit Diazomethan behandelt hat, d. h. also von Methylholz oder Methyllignin. In beiden Fällen erhält man Methyline, die sich bei der Analyse als Monomethylmethyline erweisen, und die gleichfalls wie die Methyline eine charakteristische saure Phenolgruppe enthalten. Sowohl die ursprünglichen Methyline als auch die Monomethylmethyline gehen bei fortgesetzter Methylierung in Dimethylmethyline über.

Tabelle 4.

Nr.	Präparat	Meth-	oxy-	Molekulargewicht	
		oxyl-	gruppen	des Präpara-	des zu- grunde liegenden Lignins
		%	Zahl		
1	Methylin aus Holz . . . . .	19,3	6	963	813
2	Methylin aus Methylholz . . . . .	21,4	7	1014	864
3	Methylin aus Holz methyliert . . . . .	23,7	8	1045	867
4	Methylin aus Methylholz methyliert . . . . .	23,5	8	1055	891
5	Salzsäurelignin . . . . .	15,4	4	805	805
6	Salzsäurelignin methyliert . . . . .	20,8	5	745	731
7	Salzsäurelignin aus Methylholz . . . . .	19,7	5	787	773
8	Methylin aus Salzsäurelignin . . . . .	21,0	6	885	765
9	Methylin aus Salzsäurelignin methyliert . . . . .	26,5	8	936	790
10	Methylin von 6 . . . . .	22,8	7	952	834
11	Methylin von 6 methyliert . . . . .	25,8	8	961	815

Aus Tabelle 4 ist auch ersichtlich, daß die Derivate der mit hochkonzentrierter Salzsäure gewonnenen Ligninpräparate sowohl als Methyline wie auch als Mono- und Dimethylmethyline merklich höhere Methoxylwerte ergeben wie die unmittelbar aus Holz oder Methylholz gewonnenen Präparate. Es sieht so aus, als ob durch saure Hydrolyse die Größe des stöchiometrischen Moleküls um 10–15% herabgesetzt worden wäre.

Es liegt nahe, zwischen dem Eintritt von zwei Methylglykolresten und dem Neuauftreten einer freien, mit Diazomethan methylierbaren sauren OH-Gruppe, die von der bereits ursprünglich vorhandenen ähnlichen OH-Gruppe wohl unterschieden werden kann, den Zusammenhang zu vermuten, daß im Lignin im Sinne des nachfolgenden Schemas höchstwahrscheinlich ein Heterokern enthalten ist, der bei der Umsetzung mit Methylglykol in ein Oxophenol und weiterhin bei der Methylierung in dessen Methyläther übergeht.

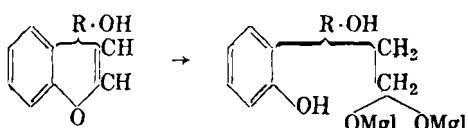


Tabelle 5 gibt eine Übersicht der besprochenen Umsetzungen.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist das Fichtenlignin als Tetramethoxy-trioxy-ligninol-oxyd

Tabelle 5.

und das Methylin als Methylglykolacetal des Tetramethoxy-trioxy-oxolignindiols zu betrachten.

Kohlenstoff- und Wasserstofffunktionen bestimmter Art haben wir durch Bromierung geprüft. Kocht man acetyliertes Fichtenholz<sup>7)</sup> 30 min bei Gegenwart von etwas Jod mit einer Lösung von Brom in Tetrachlor-kohlenstoff, so erhält man ein Bromderivat, welches das Brom zum Teil fest, zum Teil locker gebunden enthält; letzteres Brom wird beim Behandeln mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat als Bromwasserstoff abgegeben. Das nach Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff verbleibende Präparat nimmt neuerlich Brom auf und spaltet es zum Teil wieder ab. Dieser Vorgang läßt sich, wenn man mit sorgfältig acetylierten Präparaten und unter Ausschluß von Wasser arbeitet, nur zweimal ausführen; beim drittenmal wird Brom nicht mehr aufgenommen.

In der nachfolgenden Übersicht sind die Präparate, welche abspaltbares Brom enthalten, als Perbromhölzer von den Bromhölzern unterschieden.

**Acetylholz**

|

1. Perbromacetylholz (6% Br)

|

1. Bromacetylholz (2% Br)

|

2. Perbromacetylholz (9% Br)

|

2. Bromacetylholz (3,5% Br)

In allen diesen Reaktionen herrschen sehr ange-nähert einfache ganzzahlige Verhältnisse. Acetyliertes Holz nimmt mit einem stöchiometrischen Ligninmolekül von rund 800 ein Atom Brom durch Substitution in feste und zwei Atome durch Addition in lockere Bindung auf. Durch Abspaltung der letzteren beiden Atome als Brom-wasserstoff entstehen zwei neue Doppelbindungen. Diese nehmen vier Bromatome auf, von denen drei wieder ab-spaltbar sind, während das vierte im Ligninanteil ver-bleibt. Bei saurer Hydrolyse des 1. und 2. Bromholzes erhält man ein 1. und 2. Bromlignin, deren Bromgehalte,

<sup>7)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, Ber. Disch. chem. Ges. 61, 2197 [1928].

wie aus der nachfolgenden Übersicht hervorgeht, sich stöchiometrisch sehr nahe wie 1:2 verhalten.

1. Perbrom-	1. Brom-	2. Perbrom-	2. Brom-
Acetylholz			
↓	↓	↓	↓
1. Bromlignin 11%	2. Bromlignin 10,5%	18%	18% Br.

Dieser vierstufige Reaktionsablauf entspricht offenbar dem Vorgang der erschöpfenden Bromierung, durch welchen man hydrierte Benzolkerne in rein aromatische verwandeln kann. Mit Salzsäurelignin<sup>9)</sup> lassen sich diese Resultate wohl qualitativ, aber nicht quantitativ reproduzieren; und das gleiche gilt für acetyliertes Salzsäurelignin. Speziell Salzsäurelignin nimmt unter gleichen Bedingungen wohl Brom auf, gibt es aber an Natriumacetatlösung schnell und fast vollständig wieder ab. Das verbleibende entbromte Produkt läßt sich abermals bromieren und spaltet bei neuerlicher Behandlung mit Natriumacetatlösung nicht mehr alles Brom wieder ab. Demnach enthält Lignin außer den angegebenen Sauerstofffunktionen substituierbaren und dehydrierbaren Wasserstoff; man kann ferner, abgesehen von anderen Beweisen, aus den Untersuchungen mit Sicherheit auf Benzol- und Phenolkerne schließen.

Zur Herstellung von Abbauprodukten hat man früher in unserm Institut die Oxydation in alkalischer Lösung verwendet<sup>10)</sup>, wobei beträchtliche Mengen von Benzolcarbonsäuren erhalten wurden. Im Zuge unserer neuen Untersuchungen wurde dann gleichfalls durch Oxydation von Lignin mit Salpetersäure Mellithsäure gewonnen<sup>10)</sup>. Es erschien uns wünschenswert, die Abbauversuche mit unsern Methylinpräparaten wieder aufzunehmen, und wir haben zunächst die Bereitung von Protocatechusäure durch Kalischmelze in Angriff genommen.

Als eine Vorarbeit zu diesen und allen sonstigen Versuchen haben wir die Herstellung des Methylin direkt aus Holz tunlichst verbessert; sie kann jetzt nach dem Soxhletprinzip vorgenommen werden.

In ein Becherglas von 4 l Inhalt wird ein Körbchen aus Silberdrahtnetz gehängt, welches 150 g Fichtensägemehl enthält. Das Holzmehl wird mit einem Gemisch von 300 cm<sup>3</sup> Methylglykol und 6 cm<sup>3</sup> Salzsäure durchfeuchtet, das Becherglas wird ferner mit 300 cm<sup>3</sup> Methylglykol beschickt. Man bedeckt das Becherglas mit einem Rundkolben, der als Rückflußkühler dient, und erhitzt das Lösungsmittel zum Sieden. In 1½ bis 2 Stunden ist die Extraktion beendet; man isoliert das gebildete Methylin durch Fällen mit Wasser.

Das Material der Apparatur ist für den Erfolg wichtig. Insbesondere bei Gegenwart von Kupfer werden die Produkte der Kalischmelze leicht zerstört. So konnten wir bei Probeschmelzen im Silbertiegel Protocatechusäure nahezu völlig zerstören oder wiedergewinnen, je nachdem, ob wir mit einem Kupferstab oder mit einem Silberstäbe rührten.

Der Apparat zur Kalischmelze besteht aus einem eisernen, elektrisch geheizten und passend isolierten Topf, der einen verschraubbaren Deckel mit drei Stutzen trägt. Topf und Deckel sind vollständig mit Silber ausgekleidet. Der Deckel trägt drei Stutzen, zwei seitliche für Thermometerrohr und Einfülltrichter und einen mittleren Stutzen als Durchlaß für den elektrischen Rührer. Der silberne Rührer bestreicht den ganzen Boden des Silbereinsatzes.

Wir verschmolzen jeweils 10 g Methylin in 80 g Kali, indem, bei 250° beginnend, in 30 Minuten auf 290—295° gesteigert wurde. Dann wurde abgebrochen. Zur Aufarbeitung wurden die Schmelzen in Salzsäure aufgenommen, ausgeschiedene

Flocken abfiltriert und das Filtrat mit Äther perforiert. Aus dem Ätherextrakt wurde eine geringe Menge von in Äther schwerlöslichen Kristallen gewonnen. Die Hauptmenge wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kaliumacetatlösung gefällt. Harzhähnliche Säuren, Oxalsäure sowie geringe Mengen von m-Oxysäuren des Benzols mit rotvioletter Eisenchloridreaktion fielen aus. In Lösung verblieben die Kaliumsalze der Protocatechusäure und des Brenzcatechins. Zur Abscheidung des Kaliumsalzes der Protocatechusäure benutzten wir die regelmäßig beobachtete verzögerte Abscheidung dieses Salzes; es kann im Filtrat durch Reiben mit einem Glasstab oder noch besser durch Abdampfen und Wiederaufnehmen mit Alkohol isoliert werden. Nachfolgende Tafel enthält die Ausbeuten aus 10 g Methylin:

	g
Unlöslich in Salzsäure . . . . .	2,5
Löslich in Wasser und Äther . . . . .	5
Schwerlöslich in Äther . . . . .	0,1—0,2
Oxalsäure . . . . .	0,5
m-Oxysäuren . . . . .	0,1
Protocatechusaures Kalium . . . . .	1,25
Brenzcatechin . . . . .	0,2—0,3
Ätherlösliche Harzsäuren . . . . .	2

Das protocatechusaure Kalium ist kristallisiert und in einer Reinheit von mehr als 95% erhältlich; Parallelversuche mit Protokatechusäure zeigten, daß bei diesem Gang mehr als 80% Protokatechusäure in Substanz gewonnen werden kann. Die Ausbeute an Protokatechusäure und Brenzcatechin beträgt zusammen rund 15% des Lignins.

Wir fanden, daß das Fichtenlignin nicht einheitlich ist. Es besteht aus zwei Hauptkomponenten und mehreren Begleitern.

Das rohe Methylin wurde mit Äther im Soxhlet extrahiert und dann mit Aceton und Chloroform behandelt. Die so erhaltenen vier Fraktionen konnten unter Überwindung von Mitlösungserscheinungen durch wiederholtes geeignetes Lösen in Aceton, Chloroform und Methylglykol und Fällen mit Äther und Tetrachlor-kohlenstoff ohne wesentliche Verluste gereinigt werden bis zu Präparaten, die sich spielend leicht und fast ohne Quellung auflösen ließen. Tafel 6 enthält einige Daten über die vier Fraktionen.

Tabelle 6.

Fraktion	C %	H %	OCH <sub>3</sub> %	OH-Zahl <sup>a)</sup>	Jodzahl
1	64,3	6,0	19,8	24,0	36,9
2	62,6	6,2	19,3	33,5	35,5
3	62,6	6,0	19,1	40,0	36,0
4	58,6	5,6	17,1	49,0	27,4

<sup>a)</sup> Vgl. W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 9, 198 [1928].

Die Fraktionen 2 und 4 bilden mit je 35—40% die Hauptmenge, während die Fraktionen 1 und 3 in Ausbeuten von je 10—15% erhalten wurden.

Fraktion 1 ist in Äther in der Wärme, in Aceton, Chloroform und Methylglykol löslich, Fraktion 2 in Aceton, Chloroform und Methylglykol und Fraktion 4 spezifisch nur in Methylglykol.

Man kann sagen, daß der Löslichkeitsbereich der vier Fraktionen immer kleiner wird. Daß das Lignin des Holzes überhaupt löslich wurde, hängt offenbar mit Modifikationen an sauerstoffhaltigen Gruppen zusammen, und in den Fraktionen sinkt der Löslichkeitsbereich mit steigendem Sauerstoffgehalt. Es ist interessant, daß durch passend gewählte weitere Modifikationen am Sauerstoff die Löslichkeitsbereiche erweitert werden könnten.

Bei Methylierung der Fraktionen mit gasförmigem Diazomethan in Chloroform löste sich nämlich auch die

<sup>a)</sup> W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 9, 348 [1928].

<sup>b)</sup> Franz Fischer u. Schrader, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 5, 221 [1920]; 6, 1 [1921].

<sup>c)</sup> O. Horn, Brennstoff-Chem. 10, 364 [1929].

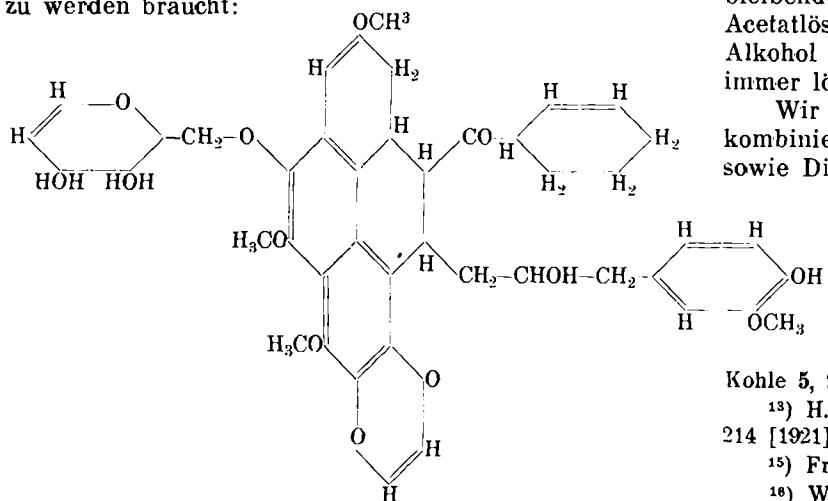
in Chloroform unlösliche Fraktion allmählich auf. Es entstand hierbei als Hauptprodukt ein in Aceton und Chloroform löslicher Methyläther, daneben in geringer Menge ein wohl in Chloroform, aber nicht auch in Aceton lösliches Produkt. Bei diesen Methylierungen der Fraktionen in homogener neutraler Phase wurden im wesentlichen dieselben Methoxymengen eingeführt wie bei der Methylierung des rohen Methylins in heterogener Reaktion: die methyierte Fraktion 2 hatte 24,0%, die methyierte Fraktion 4a hatte 23,1, die in geringer Menge vorhandene Fraktion 4b hatte 21,8% OCH<sub>3</sub>.

Die Löslichkeitsbereiche ließen sich noch stärker erhöhen durch Acetylierung der methylierten Methyline, wobei unter mehr oder weniger weitgehender Eliminierung der Methylglykolreste Acetate entstanden, die zum Teil in Benzol ebenso löslich waren wie in Methylglykol.

Fraktion 4 wurde durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen löslich in Aceton. Brom wird im wasserfreien Medium von den Fraktionen teils addiert, teils substituiert, ganz ähnlich wie dies für Salzsäurelignin mitgeteilt wurde.

Gewachsene Lignin ist, wohl infolge seiner Bildung im wachsenden Cellulosegitter, doppelbrechend. Isoliertes Salzsäurelignin ist im übrigen vollständig amorph, doch zeigen die Methylinpräparate eine erste Orientierung, eine sehr deutliche „Flüssigkeitsbande“, die auf einen Netzebenen-Abstand von 8 Å hinweist. Die Lösungen der Methyline ermöglichen weitere physikalische Untersuchungen. Sie sind nicht viscos — die relative Viscosität einer 1%igen Lösung von Fraktion 2 in Aceton beträgt wenig über 1 —, sie lassen sich glatt filtrieren und geben, was besonders für die methylierten Methyline gilt, recht helle, schwach fluoreszierende Lösungen. In solchen Lösungen sind Bestimmungen des Molekulargewichtes möglich durch Messung des osmotischen Druckes gegen Membranen aus vulkanisiertem Kautschuk in Chloroform, durch isotherme Destillation bis zur Isotonie, durch Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung. Wir erhielten zum Beispiel bei Gefrierpunktserniedrigungen in Eisessig für Methylin und Methylmethylin der Fraktion 2 rund 1000, der Fraktion 4 rund 2000 als Molekulargewicht.

Alle Methylinfraktionen liefern bei Behandlung mit starker Salzsäure unter mehr oder weniger weitgehender Eliminierung der Methylglykolgruppen Präparate vom Charakter des ursprünglichen Lignins. So besteht kein Bedenken, die Ergebnisse der Untersuchung der Methyline auf das Lignin zu übertragen. Ein Strukturschema für das stöchiometrische Molekül des Lignins kann wohl bereits entworfen werden, ohne daß es mißverstanden zu werden braucht:



Ein solches Schema ist eine Konstruktion, der die stöchiometrischen Moleküle der Fraktionen des natürlichen Lignins mehr oder weniger nahestehen. Es muß einen Benzolcarbonsäure liefernden Grundkomplex, einen abspaltbaren Protocatechusäure- und ungesättigten Zuckerkomplex sowie einen Heterocyclus erkennen lassen, weiterhin die nachgewiesenen konstituierenden Gruppen enthalten und endlich auch den Anschluß an jene Erfahrungen gestatten, über die wir heute in der Chemie der Huminsäuren und der Humine verfügen und denen ich mich nunmehr zuwende.

## II.

Unsere Arbeiten über Huminsäuren entwickelten sich zunächst völlig unabhängig von den Untersuchungen über Fichtenlignin. Zu Beginn unserer Untersuchungen verstand man unter Huminsäuren braune, amorphe Zerfallsprodukte von Pflanzen, die sich in Alkali lösen. Die Molekulargröße einer solchen Huminsäure war mit etwa 1400 bestimmt worden; mit allem Vorbehalt war eine Formel C<sub>60</sub>H<sub>52</sub>O<sub>24</sub>(COOH)<sub>4</sub> aufgestellt worden<sup>11)</sup>. Der Abbau hatte zu Benzolcarbonsäuren<sup>12)</sup>, ferner zu Nitrophenolen und m-Phenolcarbonsäuren<sup>13)</sup> geführt.

Unsere Versuche ergaben alsbald eine beträchtliche Erweiterung des Gebietes, in welchen man es mit Huminsäuren zu tun hat. Wir verglichen Braunkohlen, die sehr viel alkalilösliche Substanz enthielten, mit Braunkohlen, die in Alkali nahezu unlöslich waren, und fanden, daß man in beiden Fällen folgende Reaktionen verwirklichen konnte<sup>14)</sup>.

1. 2 Hum. H + Ca(CH<sub>3</sub> · COO)<sub>2</sub> = Ca(Hum.)<sub>2</sub> + 2CH<sub>3</sub> · COOH.
2. 2 Hum. Na + Ca(CH<sub>3</sub> · COO)<sub>2</sub> = Ca(Hum.)<sub>2</sub> + 2CH<sub>3</sub>COONa.
3. (Hum.)<sub>2</sub>Ca + 2CH<sub>3</sub> · COONa = 2 Hum.Na + Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Bei der Umsetzung nach 3. entsteht natürlich auch freie Essigsäure im Sinne von Gleichung 1. Wenn man eine Probe natürlicher Braunkohle mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat schüttelt, dann treten im Filtrat freie Essigsäure und Calcium auf.

Die natürlichen Braunkohlen sind demnach in ihrem Huminanteil Gemenge von freien Huminsäuren und huminsauren Salzen<sup>15)</sup>. Die freien Huminsäuren zersetzen Acetate, die huminsauren Salze tauschen ihre Basen gegen andere aus. Es gibt eine ganze Reihe von Huminsäuren, die mit in Alkali dispergierbaren Säuren beginnen und mit in Alkali nicht dispergierbaren endet; alle diese Säuren gehen in gleicher Weise topochemische Reaktionen ein.

Die Herstellung von Alkalosalzen der Huminsäure gelang uns in einfachster Weise, indem wir Braunkohlen mit Salzsäure von Asche, mit Benzol-Alkohol von Bitumenstoffen möglichst befreiten und dann die verbleibenden rohen Huminsäuren mit alkoholischen Acetatlösungen schüttelten<sup>16)</sup>. Man erhielt so die in Alkohol unlöslichen, in Wasser manchmal, aber nicht immer löslichen gewünschten Alkalosalze.

Wir fanden ferner, daß man Huminsäuren durch kombinierte Behandlung mit Methanol und Salzsäure sowie Diazomethan erschöpfend methylieren kann. Die Huminsäuren ergaben so gemischte Ätherester, wodurch sie mit Sicherheit als eine Gruppe von Oxycarbonsäuren beschrieben sind.

<sup>11)</sup> S. Odén, Die Huminsäuren, Dresden und Leipzig, 1919.

<sup>12)</sup> Franz Fischer u. Schrader, Abh. Kohle 5, 200 [1920].

<sup>13)</sup> H. Tropsch u. A. Schellenberg, ebenda 6, 191 [1921]. <sup>14)</sup> W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 337 [1927].

<sup>15)</sup> Franz Fischer u. W. Fuchs, ebenda 8, 291 [1927]. <sup>16)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, Brennstoff-Chem. 11, 372 [1930].

Wir prüften weiterhin experimentell die Beziehungen zwischen Salzbildung und Esterbildung. Die Salzbildung erfolgt zunächst mit den Carboxylgruppen; sie kann aber auch phenolische Hydroxylgruppen betreffen. Eine solche Möglichkeit besteht aber nicht mehr bei erschöpfend methylierten Präparaten. In der Tat entstehen bei Verseifung der Methylderivate der Huminsäuren Salze, deren Metallgehalt mit dem Metallgehalt übereinstimmt, der auf Grund der vorhandenen Carboxylgruppen zu erwarten ist. Tabelle 7 enthält einige experimentelle Angaben.

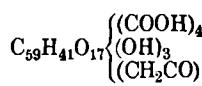
Tabelle 7.

	K-Gehalt des Salzes aus freier Säure %	Gesamt- methoxyl %	Ester- methoxyl %	K Gehalt berechnet aus Ester- methoxyl %	K-Gehalt des Salzes durch Ver- seifung %
<b>Huminsäuren:</b>					
Kasseler . . .	13,0	17,1	7,7	9,9	10,4
Rheinische . . .	5,0	19,3	3,9	5,2	5,0
Mitteldeutsche . .	6,4	12,6	3,5	4,5	4,6
<b>Nitrohuminsäuren:</b>					
Kasseler . . .	10,5	19,0	9,25	11,6	10,2
Rheinische . . .	10,8	19,0	8,6	11,1	10,7
Mitteldeutsche . .	10,8	14,3	4,5	5,8	5,9

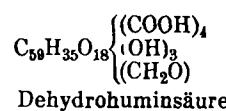
Die Huminsäuren sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie können aber, wie wir fanden, alle verhältnismäßig einfach löslich gemacht werden. Durch Behandlung von Huminsäuren mit 5-n-Salpetersäure bei höchstens 60° während einer Stunde erhielten wir in einer Ausbeute von 100% vom Ausgangsmaterial ein Produkt, welches besonders bei Zusatz von etwas Wasser spielend leicht in Aceton, ferner in Pyridin und Alkali löslich war. Auch mit diesen Präparaten konnte man Salze, Äther und Ester bilden. Die Tabelle enthält einige Ergebnisse in dieser Hinsicht.

Die mit Salpetersäure gewonnenen Produkte ähneln Produkten, die schon früher in der Literatur als Nitrohuminsäuren beschrieben worden sind. Es handelt sich aber hierbei nicht um Nitroverbindungen<sup>17)</sup>. Vielmehr wirkt Salpetersäure auf Huminsäuren oxydierend und nitrosierend ein. Durch Arbeiten bei Gegenwart von Harnstoff ließ sich die Oxydation, durch Behandeln des Oxydationsproduktes mit salpetriger Säure ließ sich die Nitrosierung auch allein erreichen. Der Stickstoff der fälschlich als Nitrohuminsäure aufgefaßten Substanz war demnach Nitrosostickstoff; die ursprüngliche Huminsäure enthielt also die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$ , welche bei Einwirkung von salpetriger Säure in die Isonitrosoketongruppe überging.

In der Natur gibt es außer den eigentlichen in Wasser und Alkohol unlöslichen Huminsäuren noch die in Alkohol löslichen Hymatomelansäuren und die in Wasser löslichen Fulvosäuren. Das acetonlösliche Oxydationsprodukt war, wenn auch nicht leicht, in Alkohol löslich. Oxydationsprodukte von gleicher Löslichkeit konnten wir weiter nicht nur mittels Salpetersäure, sondern auch mit Hilfe zahlreicher anderer Oxydationsmittel aus Huminsäure bereiten. Diese ersten Oxydationsprodukte stehen alle den ursprünglichen Huminsäuren noch sehr nahe. Manchmal gelingt es, Präparate zu erhalten, die bei nahezu gleicher Zusammensetzung mit den ursprünglichen Huminsäuren sich durch ihre Löslichkeit von ihnen unterscheiden. Für solche Präparate kann man etwa nachstehende Formeln aufstellen, auf Grund deren sie als Dehydrohuminsäuren von den Huminsäuren zu unterscheiden sind.



Huminsäure



Dehydrohuminsäure

<sup>17)</sup> W. Fuchs, ebenda 9, 178 [1928].

Im allgemeinen schwankt die Zusammensetzung der primären Oxydationsprodukte mit dem Ausgangsmaterial, aber auch deshalb, weil die Reaktion nicht ganz streng abgestoppt werden kann. Bei Fraktionierungen waren übrigens Fraktionen von merklicher Verschiedenheit nicht zu erhalten. Tabelle 8 gibt einen Einblick in unser Analysenmaterial über die sogenannten Nitrohuminsäuren und ihre erschöpfend methylierten Derivate<sup>18)</sup>.

Tabelle 8.

Bezeichnung	C %	H %	N %	Ges.- Methoxyl	Ester- Methoxyl %	Ather- %	CO %	OH %
Nitrohuminsäure (Kasseler Kohle)	53,8	3,6	2,2	1,6	—	1,6	8,4	10,7
Methylderivat . .	59,1	4,0	2,3	15,2	9,0	6,2	1,9	—
Methylderivat (and. Darstell.) .	59,9	4,3	2,9	19,0	9,6	9,4	2,8	—
Methylderivat (Rhein. Braun- kohle) . . . . .	57,7	5,1	4,3	19,0	8,6	10,4	2,4	—

Manche glatt in Aceton löslichen Präparate konnten zu Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunkterhöhung in Aceton benutzt werden. Die betreffenden Versuche wurden im Beckmann-Aapparat im strömenden Dampf ausgeführt, wobei durch die Möglichkeit, eine Anzahl von Ablesungen an Lösungen fallender Konzentration zu machen, gleichzeitig die zur Auswertung notwendige Proportionalität geprüft werden konnte. Tabelle 9 enthält die Resultate<sup>19)</sup>.

Tabelle 9.

	Nitro- huminsäure				Methylderivat			
Mittleres Molekulargewicht . . . .	1245	1288	1240	1520	1670	1250	1700	
Zahl der Ablesungen . . . . .	6	6	7	10	7	9	10	
Größte mittlere Abweichung vom Mittel	90	40	30	50	70	50	50	

Auf Grund aller dieser Untersuchungen konnten Formeln aufgestellt werden, von denen am Schluß von Abschnitt I ein Beispiel bereits erwähnt wurde, und welche die knappste Zusammenfassung unseres analytischen Materials darstellen.

Beim Arbeiten mit Salpetersäure konnte in ähnlicher Weise wie aus Huminsäure auch aus Lignin Präparate erhalten werden, die in der Literatur als Nitrolignin beschrieben sind. Wir untersuchten verschiedene Nitroligninpräparate, die entweder direkt aus Holz oder aus Willstätter-Lignin oder aus technischem Lignin gewonnen worden waren, und fanden derartige Präparate der sogenannten Nitrohuminsäure außerordentlich ähnlich<sup>20)</sup>. Diese Ähnlichkeit erstreckte sich auf die Darstellungsweise, die Elementarzusammensetzung, die Löslichkeitsverhältnisse, die Hydroxylzahl, das Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung und bei den Molekulargewichtsbestimmungen. Auch bei Abbauversuchen erwiesen sich die Präparate als verwandt. Die Nitroligninpräparate gaben z. B. bei der Kalschmelze so gut wie gar keine Protocatechusäure, dagegen anscheinend die gleichen Oxybenzolcarbonsäuren der m-Reihe, wie die Nitrohuminsäuren. Faßt man

<sup>18)</sup> W. Fuchs u. W. Stengel, Brennstoff-Chem. 10, 303 [1929].<sup>19)</sup> W. Fuchs, W. Stengel u. F. Bangert, Brennstoff-Chem. 9, 178 [1928].<sup>20)</sup> W. Fuchs, ebenda 9, 298 [1928].

unsere Untersuchungen knapp zusammen, dann ergeben sich Formeln, die der Formel der Nitrohuminsäure ganz ähnlich sind.

Daß die Präparate, die wir untersucht haben, einheitlich sind, können wir natürlich nicht behaupten, und es ist auch nicht einmal wahrscheinlich. Aber mit aller Sicherheit können wir sagen, daß in unseren Präparaten diese oder jene konstituierenden Gruppen enthalten waren, deren Anwesenheit den Gesamtcharakter unserer Substanzen jedenfalls mitbestimmte.

Anstatt allzu viele Zahlen zu bringen, will ich ganz kurz an Hand von einigen Tafeln die Methoden angeben, die wir zur Feststellung bestimmter Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstofffunktionen angewendet haben, und das durchschnittliche runde Ergebnis<sup>21)</sup>.

Tabelle 10.  
a) Sauerstofffunktionen.

Carboxyl	Salzbildung Basenaustausch Esterbildung  Säurechloridbildung	Titration Metallbestimmung Methoxylbestimmung der Ester Chlorbestimmung
Hydroxyl	(Salzbildung) Ätherbildung Acetylierung	(Titration) Methoxylbestimmung Acetylbestimmung
Carbonyl	Carbonylderivate	Carbonylbestimmung
Cyclisch gebund. Sauerstoff	(Spaltung mit Methyl- glykol und Säure)	(Analyse der Methyl- glykolderivate)
	b) Wasserstofffunktionen.	
Säure- Wasserstoff	Salzbildung  Esterbildung	Titration Metallbestimmung Methoxylbestimmung Verseifung
Wasserstoff, dehydrierbar	Bromaddition	Abspaltung von HBr
Wasserstoff, substituierbar	Ersatz durch Brom	Abspaltung von HBr bei Bromierung
Methylengruppe	Bildung von Iso- Nitroso-Derivaten  c) Kohlenstofffunktionen.	Spaltung d. Stickstoff- verbindungen
Doppelbindung	Bildung von Brom- derivaten	Abspaltung von HBr
Cyclische Kom- plexe	Abbau zu Phenol- und Benzolderivaten	Elementaranalyse, Gesamtverhalten

#### Konstituierende Gruppen einer Huminsäure, MG etwa 1400.

Bezeichnung	Zahl	Prozentgehalt
COOH . . .	4	etwa 13
OH . . .	4	5
CH <sub>2</sub> CO . . .	1	3
-O- . . .	2	2
CH:CH . . .	1	2
H (subst.) . .	1	0,1
H (dehyd.) . .	4,8	0,4

Die aus Braunkohle erhältliche sogenannte Nitrohuminsäure ist bequem und in guter Ausbeute zugänglich, so daß sie ein geeignetes Ausgangsmaterial für die weiteren Abbauversuche darstellte, welche zu kristallisierten Verbindungen führten<sup>22)</sup>. Wir verstärkten den Abbau, den man durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Huminsäure beginnen kann, derart, daß dadurch gerade eine Zerschlagung des Moleküls in Bausteine erfolgte. Durch Einwirkung der sechsfa

<sup>21)</sup> Tafeln nach W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 11, 332 [1930].

<sup>22)</sup> W. Fuchs u. W. Stengel, LIEBIGS Ann. 478, 267 [1930].

Menge Salpetersäure 1:1 bei 90° unter gutem Rühren konnten wir die primären Oxydationsprodukte verhältnismäßig sehr schnell zum allergrößten Teil in wasserlösliche, nichtflüchtige Abbauprodukte verwandeln. Man erhält auf diese Weise rund 50% nichtflüchtige ätherlösliche Säuren aus dem Ausgangsmaterial.

Die Mischung der Oxydationsprodukte wurde in Wasser gelöst und in drei Fraktionen zerlegt. Man erhielt eine verhältnismäßig geringe Menge in Wasser unlösliche Kalksalze, als Hauptanteil ein Gemisch wasserunlöslicher Silbersalze und eine Lösung, welche Nitrophenole enthielt.

Die Silbersalze enthielten nahezu 50% des Ausgangsmaterials in ihrer organischen Substanz. Sie wurden in Methylester verwandelt, indem man zuerst mit Methanol und Salzsäure behandelte und sodann mit Diazomethan die Methylierung beendete. Die erhaltenen Ester, zusammen rund 40% des Ausgangsmaterials, ließen sich durch Äther in zwei Fraktionen annähernd gleicher Menge zerlegen. Die in Äther unlöslichen Ester erwiesen sich als nicht destillierbar und wurden bisher nicht näher untersucht. Die in Äther löslichen Ester, deren Menge rund 20% vom Ausgangsmaterial betrug, ließen sich im Hochvakuum fraktionieren und lieferten eine Anzahl wohlkristallisierter Verbindungen.

Die Destillationsapparatur (Abb. 1) besteht im wesentlichen aus einem Kölbchen, welches mit einer Schliffkappe, daran an-

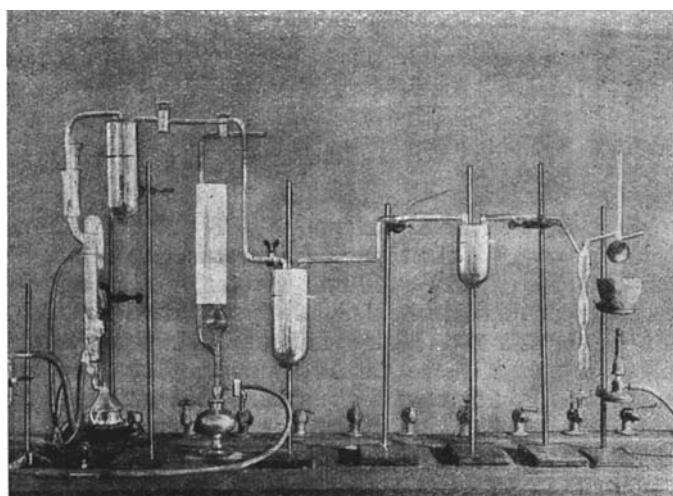


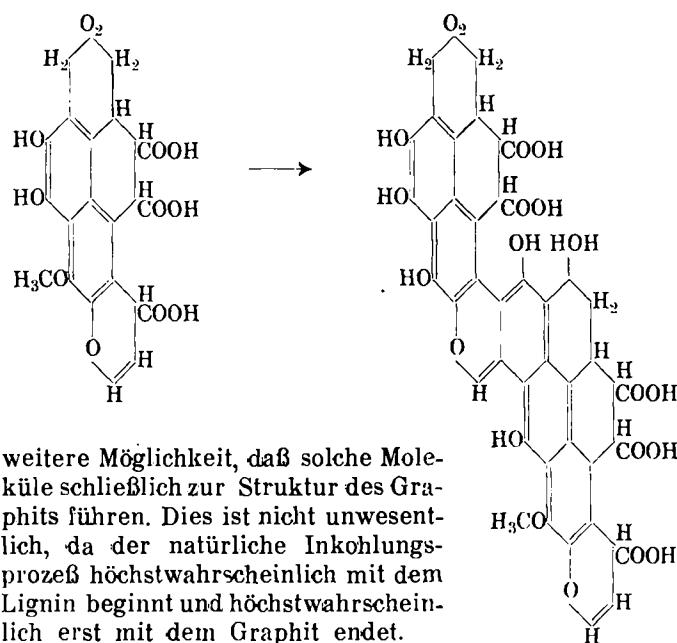
Abb. 1.

gehängtem Thermometer und einer angeschmolzenen, mehrfach unterteilten Vorlage versehen ist. Die zur Destillation bestimmten Ester werden mit Silberpulver vermischt, erst vorsichtig und dann bei dem besten erreichbaren Vakuum destilliert. Die Destillationstemperatur stieg bis über 260°, bei einer Druckanzeige von rund 0,001 mm.

Die aus den Fraktionen erhaltenen kristallisierten Verbindungen wurden durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Mischschmelzpunkt mit nachfolgenden Methylestern von Benzolcarbonsäuren identifiziert: Melitsäure, Benzolpentacarbonsäure, Pyromellitsäure, Melophansäure, Trimesinsäure. Von den destillierten Estern wurden nicht ganz ein Drittel in definierten Einzelverbindungen erhalten, womit sicherlich nur die unterste Grenze der tatsächlich gebildeten Benzolcarbonsäuren angegeben ist.

Aus den von den Silberfällungen ablaufenden Filtraten konnten durch Extraktion oder durch Fällung mit Acridinsalzen Nitrophenole erhalten werden. Identifiziert wurden durch ihre bei 256–258° schmelzende Acridinverbindung Pikrinsäure; ihre Menge betrug rund 5%.

Auf Grund aller unserer Untersuchungen und unter Berücksichtigung des gesamten vorliegenden Materials überhaupt kann man auch für die Konstitution der natürlichen Huminsäuren ein Schema aufstellen, dessen Bedeutung die gleiche ist wie die des Ligninschemas, und dem es in wesentlichen Punkten gleichen muß. Es enthält den Benzolcarbonsäuren liefernden Grundkomplex des Lignins, doppelt oder mehrfach durch Ringschließung verknüpft, und vermindert um die hydroxylreichen und Protocatechusäure liefernden Bauelemente des Lignins. Nach der anderen Seite hin gibt dieses Schema die



weitere Möglichkeit, daß solche Moleküle schließlich zur Struktur des Graphits führen. Dies ist nicht unwesentlich, da der natürliche Inkohlungsprozeß höchstwahrscheinlich mit dem Lignin beginnt und höchstwahrscheinlich erst mit dem Graphit endet.

### III.

Die in den Steinkohlen enthaltenen tiefdunkeln Stoffe hat man als Humine von den sonstigen Bitumenstoffen und organisierten Pflanzenresten, welche sich in den sogenannten Streifenkohlen finden, unterschieden. Man weiß, daß die letzten Abbauprodukte der Steinkohlen ebenso wie die der Braunkohlen Benzolcarbonsäuren sind, und man weiß ferner, daß die Humine durch mancherlei Oxydationen mehr oder weniger weitgehend in alkalilösliche Huminsäuren verwandelt werden können.

Auf Grund unserer Befunde über Huminsäuren war zu erwarten, daß schon lange vor dem Auftreten der in Alkali löslichen Produkte nicht peptisierbare Huminsäuren durch Oxydation entstehen könnten. Die Umwandlung derartiger Huminsäuren in alkalilösliche Huminsäuren konnte hernach eine Sache sekundärer Prozesse sein. Diese Auffassungen ließen sich experimentell bestätigen<sup>23)</sup>.

<sup>23)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, Brennstoff-Chem., im Erscheinen.

Als wir je 10 g Steinkohle mit 100 cm<sup>3</sup> Salpetersäure der Dichte 1,4 unter gutem Rühren 30 min auf 90 bis 95° erwärmen und nachher verdünnten und absaugten, erhielten wir in einer Ausbeute von 110 bis 120% ein Präparat von schwarzbrauner Farbe, welches in der Tat Huminsäurecharakter hatte. Wir konnten solche Präparate aus sehr verschiedenen Steinkohlen in gleicher Weise gewinnen.

Als dieses Oxydationsprodukt der Steinkohle mit alkoholischer Kaliumacetatlösung behandelt wurde, erhielten wir ein Kaliumsalz mit konstantem Kaliumgehalt. Dieses Salz hatte Permutitcharakter; denn beim Schütteln mit Ammoniumchloridlösung konnte das Kalium praktisch quantitativ entfernt werden.

Die oxydierte Kohle läßt sich ferner durch unser Verfahren der erschöpfenden Methylierung in ein Produkt verwandeln, welches sich bei der Analyse als Ätherester erweist.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung unserer Resultate bei der Gasflammkohle Bismarck, einer Steinkohle des Ruhrgebiets.

	%
Flüchtige Bestandteile . . . . .	33,6
Stickstoffgehalt . . . . .	2,3
Stickstoff, mit Kali austreibbar . . . . .	0,0
Ausbeute an „Nitro“-Humin . . . . .	114
Stickstoffgehalt des Nitro-Humin . . . . .	6,4
Stickstoff mit Kali austreibbar . . . . .	0,53
Kaliumgehalt des Kaliumsalzes . . . . .	11,2
Aschengehalt nach Umsetzung mit NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,8
Gesamtmethoxylgehalt des Methylderivates . . . . .	11,2
Estermethoxyl . . . . .	5,1
Äthermethoxyl . . . . .	6,1

Die oxydierten Steinkohlen sind in manchen organischen Lösungsmitteln, wie Aceton und Pyridin, mehr oder weniger löslich. Die Kaliumsalze können, sofern sie nicht an sich schon wasserlöslich sind, durch einmaliges oder mehrmaliges Behandeln mit Kalilauge unter Röhren in der Wärme in Lösung gebracht werden. Unter diesen Umständen gingen die Präparate entweder in Lösung oder sie konnten, wenn sie ungelöst geblieben waren, nach dieser Behandlung bei Gegenwart von etwas Pyridin in Wasser gelöst werden.

Diese oxydierten Humine sind also Oxycarbon-säuren, die unsren Dehydrohuminsäuren aus Braunkohlen chemisch nahestehen. Der Oxydationsprozeß bedeutet in mancher Beziehung die Rückgängigmachung eines Naturprozesses, auf den ich aber nicht näher eingehen will.

Auf eine Zusammenfassung meines Vortrages möchte ich verzichten, da der ganze Vortrag selbst schon eine Zusammenfassung war. Ich schließe mit einem nochmaligen Danke an Herrn Professor Berlin für seine Einladung.

[A. 171.]

## Zur Kenntnis der Huminsäuren aus Braunkohlen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Dipl.Ing. HANS STACH, Freiberg i. Sa.

(Eingeg. 8. Dezember 1930.)

Die saure Natur der Huminsäuren gründet sich auf deren Gehalt an Carboxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen. Letztere sind zum geringen Teil veräthert. Werden die Huminsäuren künstlich weiter methyliert, so ergibt sich ein wesentlicher Anstieg dieser Methoxylzahl. Da sowohl die phenolischen Hydroxylgruppen wie die Carboxylgruppen veräthert werden, so kann aus der erschöpfenden Methylierung der prozentuale Gehalt der

Huminsäuren an beiden Gruppen quantitativ festgelegt werden<sup>1)</sup>. Ferner ergibt sich noch folgender Vorteil durch die quantitative Methylierung:

Für die Konstitutionsbestimmung der Huminsäuren ist der Weg der Oxydation, wie in vielen anderen Fällen, naheliegend und auch beschritten worden<sup>2)</sup>, wobei als Gesichtspunkt zu gelten hat, die Oxydation unter möglichster Schonung des Gesamt moleküls in gestaffelt ein-