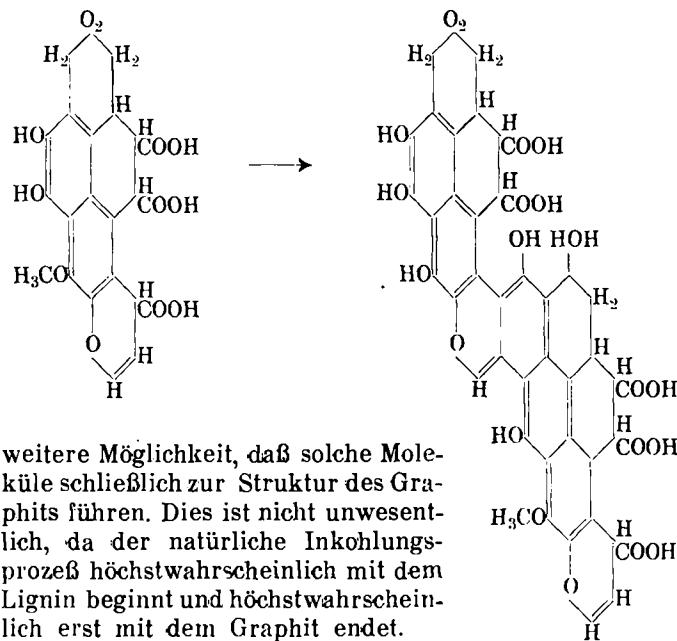


Auf Grund aller unserer Untersuchungen und unter Berücksichtigung des gesamten vorliegenden Materials überhaupt kann man auch für die Konstitution der natürlichen Huminsäuren ein Schema aufstellen, dessen Bedeutung die gleiche ist wie die des Ligninschemas, und dem es in wesentlichen Punkten gleichen 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 bestätigen²³⁾.

²³⁾ W. Fuchs u. O. Horn, Brennstoff-Chem., im Erscheinen.

Als wir je 10 g Steinkohle mit 100 cm³ 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 ₄ 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 werden¹⁾. 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 worden²⁾, wobei als Gesichtspunkt zu gelten hat, die Oxydation unter möglichster Schonung des Gesamt moleküls in gestaffelt ein-

fachere Abbaustücke überzuführen. Da jedoch freie phenolische Hydroxylgruppen, die bei den natürlichen Huminsäuren in mehrfacher Anzahl (etwa 4–5 bei einem Molgewicht von 1250) nachweisbar sind, die Veranlassung zu stärkeren oxydativen Spaltungen (Vernichtung von Kernen) sind³), so werden blockierte Hydroxylgruppen das Molekül schonen und den Abbau in geheimer Form möglich machen. Die Erzielung eines geregelten Abbaues ist aber für die Konstitutionserkenntnis notwendig.

In dieser Hinsicht sind ohne Zweifel die von verschiedenen Seiten durchgeführten Abbaureaktionen der Huminsäuren zu schroff gewesen. Sie haben zwar erkennen lassen, daß die natürlichen Huminsäuren aromatische Natur besitzen, aber die rückschließende Interpretation auf die eigentliche chemische Natur der Originalsubstanz lassen sie nur sehr beschränkt zu. Die Erzielung einer quantitativen Blockierung durch Methylierung ist daher unerlässlich. Es genügt hier auch der Hinweis, daß bei unvollständiger Methylierung, deren Ursache auf sterische Einflüsse zurückführbar sein könnte, gegebenenfalls alle oxydativ durchgeführten Abbauversuche illusorisch werden können. Die Versuche zielten daher zunächst darauf ab, die besten Methylierungsbedingungen ausfindig zu machen.

Die quantitative Verätherung mit Dimethylsulfat war unmöglich. Als brauchbar erwies sich jedoch der Weg, die elektrolytfreien, getrockneten Huminsäuren in möglichst fein gepulvertem Zustande mit alkoholischer Diazomethanolösung öfter zur Reaktion zu bringen. Nach fünf- bis sechsmaliger Behandlung wird kein Methyl mehr aufgenommen. Ein aus entbituminiertem Ilse-Kohle gewonnenes Huminsäurepräparat besitzt dann 16,1% Methoxyl.

Noch vorteilhafter erwies es sich, frisch gefällte und ungetrocknete Huminsäuren in alkoholischer Aufschlammung mit Diazomethan zu methylieren. Natürlich müssen vorher die Huminsäuren zur Vermeidung von Diazomethanverlusten durch ausreichendes Dialysieren von jedem Rest an Fällungssäure (HCl) und dialysierbaren Salzen befreit sein.

Beim Einleiten von Diazomethan in die wässrig-alkoholische Aufschlammung solcher Huminsäuren erfolgt die Methylierung rasch, gleichmäßig und bis zum Höchstwert, ohne daß größere Verluste an Diazomethan zu verzeichnen sind. So konnte bei einer einmaligen Methylierung mit einem kleinen Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Diazomethanmenge schon derselbe Methoxylwert erzielt werden wie bei der absichtlich stark wiederholten (14maligen!) Behandlung. Methoxylgehalt 16,2%.

Die Esterzahl der methylierten Huminsäuren ergibt sich in ziemlicher Übereinstimmung mit der Veresterganzahl bei der Behandlung der Huminsäuren mit methyl-alkoholischer Salzsäure.

Huminsäuren aus extrahierter Ilse-Kohle	% Ester-Methoxyl durch Veresterung mit CH ₃ OH und HCl	alk. Verseifung methylierter Huminsäure
	7,01	7,05

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß die quantitative Verätherung der alkoholischen (phenolischen) Hydroxylgruppen durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine dauernd alkalische Humatlösung und die nachfolgende Veresterung freigebliebener Carboxylgruppen mit Diazomethan eine ziemlich übereinstimmende Beziehung der Werte zu den vorhin genannten Behandlungsergebnissen zeigt.

Humin-säuren aus Ilse-Kohle	Ather-Methoxyl durch Methylierung mit CH ₃ J + NaOH	Gesamt-Methoxyl durch nachträgliche Methylierung mit Diazomethan	Ester-Methoxyl aus der Differenz
	9,7%	16,2%	6,5%

Von besonderer Bedeutung sind die Resultate der Einwirkung von Diazomethan auf extrahierte Braunkohlen einerseits und der daraus gewinnbaren Huminsäuren und Restkohlen andererseits. Diazomethan wirkt auf entbituminierte Braunkohlen ebenso stürmisch ein wie auf Huminsäuren. Die Methylierung wird hier am besten in ätherischer Suspension durchgeführt. Bei einer aus mitteldeutscher (Böhnen-) Kohle isolierten Huminsäure ergab sich eine maximale Methylierung mit 16,2% Methoxylgehalt, auf aschefreie Substanz berechnet. Interessant ist nun, daß die Kohle selbst nach erschöpfender Methylierung einen Methoxylgehalt von 14,95% aufweist. Hieraus muß rückschließend gefolgert werden, daß der mit kalter Kalilauge nicht extrahierbare Anteil der Böhnenkohle, ihre Restkohle, ebenfalls der Methylierung zugänglich ist. Dies konnte auch tatsächlich bewiesen werden: Eine aus entbituminiertem Böhnenkohle durch Kalilauge-Kaltextraktion gewonnene Restkohle zeigt gegenüber den Huminsäuren mit Diazomethan in ätherischer Lösung eine unverminderte Reaktionsfähigkeit. Der Methoxylgehalt ist bis auf 14,0% zu bringen. Dies ist ein überraschender Befund, da man seither der sogenannten Erdmannschen Restkohle eine derartige Umsetzungsfähigkeit nicht unterlegt hat.

Die methylierten Produkte sind alle heller gefärbt als die Ausgangsstoffe und zeigen hellbraune Farbe.

Ein Vergleich der Veresterbarkeit von Huminsäuren im Verhältnis zur Originalkohle lag nahe. Auch hier zeigte sich auffallenderweise eine Übereinstimmung der gefundenen Werte. So ergab eine entbituminierte Ilse-Kohle bei der Veresterung mit methyl-alkoholischer Salzsäure 6,9% OCH₃ (Estermethoxyl). Daraus gewonnene Huminsäuren 7,05% Estermethoxyl.

Durch kochendes Wasser werden die Huminsäureester nicht verseift.

Werden sowohl die entbituminierte Ilse-Kohle als auch daraus isolierte Huminsäuren einer allein mit Diazomethan durchgeführten erschöpfenden Methylierung unterworfen, so ergibt sich ebenfalls ein praktisch übereinstimmender Methylierungsgrad:

	Mit Diazomethan erschöpfend methyliert
Huminsäuren aus Ilse-Kohle . . .	15,98% OCH ₃
Entbituminierte Ilse-Kohle . . .	15,40% OCH ₃

} auf aschefreie Substanz bezogen

Die geringe Abweichung der Werte ist an sich nicht überraschend. Wahrscheinlich spricht hierbei der Gehalt an organischen Substanzen, die ohne Zweifel zu einem gewissen Teil in organisch-chemischer Bindung stehen, eine gewisse Rolle. Die Verhältnisse würden sich besser gestalten, wenn es möglich wäre, die Kohle und die Huminsäuren ohne Veränderung ihrer chemischen Natur restlos von diesen Aschebestandteilen zu befreien. Bei den Huminsäuren gelingt es, den Aschegehalt auf 2 bis 3% herabzudrücken, wenn man sie nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure in der Wärme behandelt. Auf diese Weise werden vornehmlich die oxydischen Bestandteile entfernt. Die noch verbleibende Asche besteht fast nur aus Kieselsäure, deren vollständige Herauslösung mit verdünnter Flüssigkeitsbisher noch nicht gelang.

Auf Grund dieser Versuche ist die bisherige Theorie von der Natur der Restkohle nicht mehr aufrechtzuerhalten, wonach ein Teil der in den Braunkohlen vorliegenden Huminsäuren — und zwar in den meisten Fällen der weitaus größere — im Verlaufe der Inkohlung durch Wasseraustritt, Kohlensäureabspaltung und Oxydation in alkaliunlösliche Huminsubstanzen, die sogenannten Humine, übergehen sollten⁴⁾. Dies mag für die Steinkohlen unter Umständen zutreffen, für die Braunkohlen nicht. Die Wasserabspaltung, als ersten Prozeß der Inkohlung, stellte man sich seither in Form einer intramolekularen Anhydrisierung (Lacton- und Anhydridbildung) vor, ohne daß die Frage experimentell geklärt wurde, ob überhaupt die zur Lacton- oder Anhydridbildung notwendige chemische Konfiguration vorliegt. (Seitenketten mit Carboxyl- oder Hydroxylgruppen oder orthoständige Carboxyle.) Durch die Annahme der Lacton- und Anhydridbildung war die teilweise Unlöslichkeit der Braunkohlen in kalter Kalilauge befriedigend erklärt. Nun sind aber sowohl Lactone als auch Säureanhidride gegenüber Diazomethan indifferent. Die Kohlen, sowohl die huminsäurehaltigen als auch die von Huminsäuren befreiten (Restkohlen) reagieren aber gleich lebhaft mit Diazomethan.

Im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung kann an der sauren Natur der Restkohle nicht gezweifelt werden. Die teilweise Alkalilöslichkeit ist daher nicht so sehr auf Anhydrierung eines Teils der Huminsäuren zurückzuführen, sondern auf eine mehr oder weniger fortgeschrittene Alterung der im Verlaufe des Vertoerungs- und Inkohlungsprozesses aus dem Lignin der Pflanzen entstandenen Huminsäuren. Je mehr die Alterung — welche schließlich auf Entwässerung des Huminsäuregels und damit auf Teilchenannäherung und Teilchenvergrößerung zurückführbar ist — fortgeschritten ist, um so mehr ist die Hydratation (Peptisation) und damit die Löslichkeit erschwert. Es bestehen hier enge Beziehungen zu der anorganischen Chemie in der Orthozinsäure, welche auch allmählich unter Wasser in die alkaliunlösliche Metamodifikation übergeht.

In Analogie hierzu erscheint es angebracht, für die in den Braunkohlen vorliegenden Huminsäuren den Begriff Ortho- und Metahuminsäuren einzuführen, die als verschiedene Modifikationen einer und derselben organischen Substanz — oder wenigstens zweier verwandtschaftlich sehr nahestehender Verbindungen — aufzufassen sind. Die Orthosäure würde den in kalter Kalilauge löslichen Anteil der Braunkohlen ausmachen, die Restkohle wäre als Metahuminsäure anzusprechen.

Die nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse der Einwirkung von Diazomethan auf verschiedene Kohlenarten:

Entbitumierte Kohle	Analyse der meth. Kohle			Analyse der meth. Huminsäuren		
	Asche	Methoxyl in % gef.	Aschefrei ber.	Asche	Methoxyl in % gef.	Aschefrei ber.
Ilse	5,25	14,6	15,4	3,11	15,5	15,98
Kraft	7,4	12,5	13,52	—	—	—
Böhnen	5,6	14,1	14,95	0,51	16,1	16,20
Böhnen, Restkohle	3,34	13,5	14,0	—	—	—
Fürstenberg	10,88	12,3	13,80	—	—	—
Osseg (Glanzkohle)	19,5	9,07	11,3	—	—	—
Miesbach (Glanzkohle)	6,55	12,3	13,2	—	—	—
Kokskohle (Westfalen) .	2,65	0,49	0,5	—	—	—

Aus der Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß sich die drei angeführten Vertreter der erdigen Braunkohlen (Ilse, Kraft, Böhnen) und die Schwelkohle von Fürstenberg durch einen hohen und unter sich ziemlich gleichen Methylierungsgrad auszeichnen. Sogar die durch dynamische Metamorphose veränderten und in ihrem Aussehen den Steinkohlen ähnlichen Pechbraunkohlen von Osseg (Böhmen) und Miesbach (Bayern) verraten durch ihre starke Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazomethan, die nur wenig hinter der der typischen erdigen Braunkohlen zurücksteht, ihren noch gut erhaltenen Braunkohlencharakter. In der westfälischen Kokskohle ist die Inkohlung bereits derart vorgeschritten, daß kaum noch reaktionsfähige OH-Gruppen nachweisbar sind. Ihr Methylierungsgrad ist daher sehr gering.

Zur Zeit laufen Versuche, die Klärung darüber bringen sollen, ob bei Steinkohlen aus dem Tertiär und der Kreide (Japan, Amerika, Polen) noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit mit Diazomethan feststellbar ist. Es ist beabsichtigt, den Verlauf der Methylierung an diesen Kohlen zu den Ergebnissen der Strichprobe, der KOH- und Salpetersäurereaktion⁵⁾ und endlich der Benzolextraktion⁶⁾ in Beziehung zu setzen. Insbesondere soll die Frage untersucht werden, ob sich auf Grund der Diazomethanreaktionsfähigkeit bei Kohlen, über deren Zugehörigkeit zu einer der beiden großen Gruppen keine einwandfreie Entscheidung herbeigeführt werden kann, der Inkohlungsgrad gegenüber reinen Braunkohlen bestimmen und quantitativ ausdrücken läßt.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß die Methylierung von Huminsäuren und der zugehörigen entbitumierte Braunkohlen von mir nachgewiesen schon vor der Publikation von W. Fuchs angewendet worden ist. Die Reaktionsfähigkeit der Restkohle mit Diazomethan dürfte eine willkommene Stütze sein für die von dem genannten Autor auf Grund der Ca-Aacetatreaktion vermutete saure Natur der Restkohle. Interessant ist, daß die Glanzbraunkohle, die gegenüber dieser Reaktion versagt⁷⁾, mit Diazomethan unter hochprozentiger Methylierung zur Umsetzung zu bringen ist.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Nicht allein die Huminsäuren, sondern auch die entbitumierte zugehörigen Braunkohlen, sogar die Pechglanzkohlen (Böhmen, Bayern) und die sogenannten Restkohlen zersetzen ätherische Diazomethanlösungen und sind dabei weitestgehend methylierbar.

Im Methoxylgehalt der künstlich methylierten Stoffe zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

Die Reaktionsfähigkeit der Restkohle gegenüber Diazomethan beweist ihren sauren Charakter, dessen Maskierung gegenüber anderen Reaktionen vermutlich auf „Alterungsprozessen“ beruht.

Die Annahme einer Lacton- oder Anhydridstruktur der Restkohle scheint in Frage gestellt.

Voraussichtlich erweist sich das Diazomethan als diagnostisches Mittel zur Unterscheidung von Stein- und Braunkohlen.

[A. 172.]

L i t e r a t u r :

¹⁾ Brennstoff-Chem. 9, 363 [1928]; 10, 438 [1929]; 11, 372 [1930].
²⁾ W. Fuchs, LIEBIGS Ann. 478, 267 [1930]. Fischer u. Schrader, Ges. Abhdlg. z. Kenntn. d. Kohle 5, 235 [1920]. K. Berlin, Über die Oxydation der Huminsäuren, Dissertation Jena 1926. Hermann Schultes, Oxydation der Huminsäuren zu ätherlöslichen Säuren, Dissertation Jena 1927.

³⁾ Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3067. Späth, Ztschr. angew. Chem. 41, 1239 [1928]. Vgl. Aderhalde, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abtlg. I, Teil 10, S. 766, 784, 787.

⁴⁾ Brennstoff-Chem. 2, 37 [1921].

⁵⁾ Vgl. Bode, Braunkohle 29, 982 [1930].

⁶⁾ Donath, Untersuchung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen, Halle 1921. ⁷⁾ Brennstoff-Chem. 8, 340 [1927].