

Über Fortschritte in der Chemie der Huminsäure und der Kohle.

Von Dr. WALTER FUCHS.

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 31. Mai 1928.

(Eingeg. 31. Mai 1928.)

In der Erforschung der Huminsäure ist in den letzten Jahren zweifellos ein gewisser Stillstand eingetreten. Die Erforschung dieser Substanz kann naturgemäß keine anderen Ziele haben, wie die Erforschung anderer organischer Naturprodukte auch. Es handelt sich also hier um die Reindarstellung, die Ermittlung der Bruttoformel, der Molekulargröße, der konstituierenden Gruppen und Einzelbausteine und schließlich die Aufstellung der Strukturformel der Huminsäure.

Allein schon der erste Schritt auf dem Wege, die Herstellung reiner Huminsäure, bildet ein bisher unlöstes Problem. Schon aus diesem Grunde stellen sich der weiteren Aufklärungsarbeit immer größere Schwierigkeiten entgegen, und so konnte denn die Aufstellung einer Bruttoformel, die Ermittlung der Molekulargröße und Konstitution bisher kaum versucht werden. Es ist darum nicht verwunderlich, daß den einzelnen Bearbeitern des Gebietes das zähe Verweilen bei dem eigentlichen organisch-chemischen Aufgabenkreis der Huminsäureforschung nicht sehr behagte. Die Erforscher des Gebietes haben sich entweder um eine mehr physikalisch-chemische Charakteristik bemüht, deren Inhalt den Chemiker doch nicht recht befriedigen kann, oder sie haben das eigentliche Gebiet durch energischen Abbau des Materials verlassen, um möglichst schnell zu den wohlvertrauten, niedrig-molekularen, kristallisierten Verbindungen zu gelangen und wenigstens ein allgemeines Bild von der chemischen Natur der Huminsäure zu gewinnen.

Bekanntlich haben Franz Fischer und H. Schrader¹⁾ Huminsäuren zu Benzolcarbonsäuren abgebaut. Ferner hat W. Eller²⁾ durch eine Art oxydativer Synthese aus Phenolen künstliche Huminsäuren hergestellt, die den natürlichen anscheinend nahestehen. Auf Grund dieser Untersuchungen sind viele Forscher zur Ansicht gelangt, daß die Huminsäuren aromatischen Charakter besitzen. Diese Ansicht allgemeiner Art liefert offenbar keinen speziellen Aufschluß über Feinbau und Molekulargröße der Huminsäure.

Über letzteren Punkt hat man nach verschiedenen, besonders physiko-chemischen Methoden Kenntnis zu erlangen versucht. Auf Grund solcher Untersuchungen hält O d é n³⁾ die Huminsäure für vierbasisch, schreibt ihr ein Molekulargewicht von etwa 1350 zu und stellt mit allem Vorbehalt die Formel $C_{60}H_{52}O_{24}(COOH)_4$ auf. Bei dem Versuch der Auflösung einer solchen atomreichen Formel konnten indes von H. Leopold und mir⁴⁾ nur wenige reaktive Stellen, insbesondere nur drei bis vier

Phenolhydroxyle in dem großen Molekül nachgewiesen werden.

Eine Hauptschwierigkeit der Forschung besteht darin, daß man keine neutralen Lösungsmittel für die Huminsäuren kennt. Der Gedanke, von dem wir bei unseren vor etwa Jahresfrist begonnenen Arbeiten zur Konstitutionserforschung der Huminsäure ausgingen, war folgender: Wenn die Huminsäuren selbst ungünstige Löslichkeitsverhältnisse haben, so ist es doch möglich, daß Derivate oder den Huminsäuren sonstwie sehr nahestehende Umwandlungsprodukte sich in diesem Punkte günstiger verhalten. Dies trifft in der Tat für bestimmte, sehr gelinde bereitete und den ursprünglichen Huminsäuren noch sehr nahestehende Oxydationsprodukte zu. Die schon lange bekannte und vielfach, aber ohne genügende Aufklärung des Sachverhaltes beschriebene sogenannte Nitro-huminsäure⁵⁾ stellt ein solches Oxydationsprodukt dar.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung dieser Substanz sind folgende: Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure bei Temperaturen bis höchstens 60° kann Huminsäure ohne Gewichtsverlust in eine acetondlösliche, bisher Nitro-huminsäure genannte Substanz verwandelt werden. Durch Fraktionierung der Ausbeute sind merkliche Unterschiede in der Elementarzusammensetzung und der Hydroxylzahl der Fraktionen nicht zu erkennen. Die Zusammensetzung der Substanz schwankt übrigens auch bei Verwendung des gleichen Ausgangsmaterials etwas, da man die Reaktion nicht ganz willkürlich zum Stillstand bringen kann. Aber stets gestattet das Reaktionsprodukt sowohl durch präparative wie auch durch analytische Methoden die Funktionen des Stickstoffs und des Sauerstoffs näher zu kennzeichnen und ferner, was besonders hervorzuheben ist, sowohl direkt wie auch an Derivaten das Molekulargewicht durch Siedepunkterhöhung in Aceton zu bestimmen.

Der Stickstoffgehalt der besonders benutzten Huminsäure aus Kasseler Braunkohle betrug rund 1% und stieg bei vorsichtig geleiteter Reaktion auf 1,7 bis 2,5%. Dies würde den Eintritt eines einzigen Stickstoffatoms in ein Molekül von rund 1400 bedeuten. Meistens wurde angenommen, daß der durch die Einwirkung von Salpetersäure eintretende Stickstoff als Nitrogruppe anwesend sei. Allerdings haben schon F r i s w e l l⁶⁾ sowie besonders Donath und Bräunlich⁷⁾ auch die Annahme von Nitrosogruppen gemacht. Gerade diese Annahme kommt der Wahrheit recht nahe.

Der fragliche Stickstoff konnte nicht zu Aminostickstoff reduziert werden, ließ sich aber durch Kochen sowohl mit Kali als auch mit Mineralsäure zum großen Teil als Ammoniak abspalten. Danach ließ sich ver-

¹⁾ Ges.-Abh. zur Kenntnis der Kohle 5, 135 ff. [1920]. Vgl. auch die Arbeiten der englischen Forscher Bone u. Quarrendon, sowie Wheeler, siehe Brennstoff-Chem. 6, 155 [1926].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1469 [1920]; Liebigs Ann. 442, 1960 [1925] und früher.

³⁾ S. O d é n, Die Huminsäuren, Dresden u. Leipzig, 1919.

⁴⁾ W. Fuchs u. H. Leopold, Brennstoff-Chem. 8, 73, 101 [1927].

⁵⁾ Literaturzusammenstellung bei A. Schellenberg, Brennstoff-Chem. 2, 389 [1921].

⁶⁾ Vgl. Strache-Lant, Kohlenchemie, S. 308 [1924].

⁷⁾ Chem.-Ztg. 28, 180 [1904].

suchsweise annehmen, daß dieser Stickstoff in Form einer Oximgruppe anwesend sei. Eine solche Gruppe kann durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Atomgruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ der Methylenketone entstehen und zur Bildung eines Isonitrosoketons führen. Daß diese Vermutung eine an Gewißheit grenzende Wahrscheinlichkeit für sich hat, konnte folgendermaßen gezeigt werden. Bei einigen Versuchen ließ man Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff einwirken. Durch den Harnstoff sollte alle entstehende salpetrige Säure abgefangen werden. In der Tat erhielten wir bei dieser Arbeitsweise gleichfalls das acetonlösliche Produkt. Dieses enthielt jedoch nunmehr nicht mehr Stickstoff als die ursprüngliche Huminsäure. Wurde es jedoch in Alkohol teils gelöst, teils suspendiert mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt, so stieg der Stickstoffgehalt um 1% an. Durch diese Befunde ist die Reaktion der Salpetersäure in zwei Stufen zerlegt. In der ersten Stufe findet eine Oxydation statt, in der zweiten wird durch entstehende salpetrige Säure Stickstoff ins Molekül eingeführt.

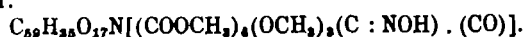
Zur Kennzeichnung der Funktionen des Sauerstoffes wurde zunächst die Methylierung benutzt. Beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali werden Methoxylgruppen eingeführt, ohne daß die Substanz ausfällt. Dies zeigt die Anwesenheit von Carboxylgruppen in der Säure. Zur erschöpfenden Methylierung behandelt man zuerst mit Methylalkohol und Salzsäure und sodann mit Diazomethan. In diesem Präparate läßt sich auch analytisch quantitativ zwischen Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen unterscheiden. Das Oxydationsprodukt ist also eine Oxycarbonsäure, welche in einem relativ großen Molekül verhältnismäßig wenig freie Hydroxyl- und Carboxylgruppen besitzt.

Daß Sauerstoff außer in Form dieser beiden Gruppen auch in Form der Carbonylgruppe vorhanden ist, war bereits aus der Untersuchung der Funktion des Stickstoffs zu schließen, aber auch analytisch zu beweisen.

Die Carbonylzahl der freien Säure geht interessanterweise durch die Methylierung außerordentlich zurück, was wohl am besten mit Tautomerie freier Hydroxylgruppen erklärt wird, die im Methylderivat unmöglich ist. Die Carbonylzahl des letzteren weist auf das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in einem Molekül von etwa 1400 hin.

Sowohl die freie Säure wie auch das Methylderivat gestatten, wie bereits hervorgehoben, eine Bestimmung der Molekulargröße durch Siedepunkterhöhung in Aceton. Die Säure gab bei drei Bestimmungen die Werte 1245, 1288 und 1240, das Methylderivat bei vier Bestimmungen die Werte 1670, 1250, 1520 und 1700. Aus den Werten der freien Säure ergibt sich ein mittleres Molekulargewicht von 1258, aus den Werten des Methylderivates ein solches von 1305 für die sogenannte Nitrohuminsäure. Es kann also mit ziemlicher Sicherheit ein mittleres Molekulargewicht von 1300 als festgestellt gelten^{*)}.

Als knappste Zusammenfassung unserer Resultate läßt sich nachstehende Formel des Methylderivates aufstellen:



Vergleicht man die daraus abzuleitende Formel der freien Säure: $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{22}(\text{COOH})_4$ mit der eingangs erwähnten Formel von Odén, $\text{C}_{60}\text{H}_{12}\text{O}_{24}(\text{COOH})_4$, so sieht man, daß sich die beiden Säuren im wesentlichen vor allem durch einen Mindergehalt an Wasserstoff im Oxydationsprodukt unterscheiden.

^{*)} W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 9, 178 [1928].

Es sei noch hervorgehoben, daß man das acetonlösliche Oxydationsprodukt nicht nur mittels Salpetersäure, sondern auch mit Hilfe zahlreicher anderer Oxydationsmittel aus Huminsäure entstehen lassen kann. Diese ersten Oxydationsprodukte stehen alle den ursprünglichen Huminsäuren noch sehr nahe, insbesondere ist sowohl ihre Elementarzusammensetzung wie auch ihre Molekulargröße im wesentlichen dieselbe. Die ersten Oxydationsprodukte sind also ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Konstitutionsforschung der Huminsäuren.

Von den zahlreichen der Bearbeitung harrenden Fragen, welche die Kohle selbst betreffen, haben wir die Frage nach der Entstehung der Kohle behandelt und ferner von bestimmten Gesichtspunkten aus nach neuen Möglichkeiten der wissenschaftlich-analytischen Charakteristik der Kohlen gesucht.

Parallel mit den geschilderten Versuchen über Huminsäure und parallel mit im Gange befindlichen Untersuchungen über Lignin wurde die Frage der Beziehungen zwischen Huminsäure und Lignin bearbeitet. Hierbei gingen wir von folgendem Gedanken aus. Wenn man als Arbeitshypothese annimmt, daß zwischen Huminsäure und Lignin eine enge Verwandtschaft bestehe, dann muß auch zwischen sogenannter Nitrohuminsäure und sogenanntem Nitro-lignin chemische Verwandtschaft nachzuweisen sein. Dieser Schluß wurde experimentell geprüft und weitgehend bestätigt.

Die von uns aus Fichtenholz, Willstätter-Lignin sowie technischem Lignin hergestellten Nitro-ligninpräparate zeigten in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in ihrer Elementarzusammensetzung und in ihrer Hydroxylzahl weitgehende Übereinstimmung mit der Nitrohuminsäure. Diese Übereinstimmung fand sich dann weiter auch bei den präparativen Umsetzungen.

Bei Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali werden auch Nitro-ligninpräparate methyliert, ohne auszufallen. Die erschöpfende Methylierung ist auch hier durch kombinierte Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure und sodann Diazomethan zu erzielen. Die erschöpfend methylierten Präparate sind Derivate von Oxycarbonsäuren, und sie enthalten auch alle etwa gleich viel Carbonylsauerstoff. Es ist bemerkenswert, daß auch hier durch die Methylierung der Gehalt an Carbonylsauerstoff ebenso wie bei der Nitrohuminsäure sinkt.

Ein Unterschied zwischen Nitro-lignin- und Nitrohuminsäure besteht übrigens in ihrem Stickstoffgehalte. Nitro-lignin enthält mehr Stickstoff als Nitrohuminsäure. Die Funktionen dieses Mehrgehaltes können noch nicht als aufgeklärt gelten.

Die Nitro-ligninpräparate sind in Form ihrer Methylderivate der Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung in Aceton zugänglich. Die erhaltenen Werte sind ganz ähnlich denen, welche Nitrohuminsäure liefert.

Auf Grund aller dieser Untersuchungen ist jedenfalls der Schluß gerechtfertigt, daß Huminsäure und Lignin chemisch nahe verwandt sind.

Unsere Untersuchungen bezogen sich weiter auf Methoden zur analytischen Charakteristik der Kohlen von rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten aus. Wir brauchen solche Methoden. Denn da wir zunächst nicht an die Huminsäuren selbst, sondern nur an die ihnen nahestehenden ersten Oxydationsprodukte herankönnen, so müssen wir uns ein Bild davon zu verschaffen suchen, worin sich denn eigentlich Huminsäuren und erste Oxydationsprodukte im einzelnen unterscheiden. Darüber hinaus erweist aber die Betrachtung der Bemühungen

um Systematik und Analyse der Kohlen auch die unmittelbare und selbständige Bedeutung der betreffenden Arbeiten.

Es sind bisher die Fragen nach dem Gehalte der Kohlen an Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen, dehydrierbarem Wasserstoff sowie Doppelbindungen bearbeitet worden. Die beiden letzteren Fragen hängen, wie sich zeigte, vermutlich zusammen und bieten besonderes Interesse. Es wurde jedoch systematisch vorgegangen.

Zur Behandlung der Frage nach dem Gehalte der Kohlen an Carboxylgruppen konnte eine im letzten Jahre in unserem Institute gemachte Beobachtung dienen, derzufolge die Huminsäuren der Braunkohle Salze von Permutitcharakter geben⁹⁾. Unter Benützung dieses Umstandes erhält man eine Methode, durch welche die Carboxylgruppen der Huminsäure annähernd bestimmt und auch von andersartigen freien Hydroxylgruppen unterschieden werden können¹⁰⁾.

Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen in der Kohle ließ sich gleichfalls eine Methode ausfindig machen, bei der mit alkoholischem Kali gearbeitet wird¹¹⁾.

Zur Charakterisierung des vermutlich in partiell hydrierten cyklischen Ringsystemen vorhandenen dehydrierbaren Wasserstoffes, sowie der Doppelbindungen derselben Systeme wurden versuchsweise Umsetzungen mit Silberacetat in Pyridin, sowie mit Brom herangezogen. Die betreffenden Arbeiten sind noch im Gange.

⁹⁾ Franz Fischer u. W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 291 [1927].

¹⁰⁾ W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 337 [1927].

¹¹⁾ W. Fuchs, Ebenda 9, 198 [1928].

Alle bisherigen Resultate auf dem Gebiete der Kohlenanalyse lassen uns erkennen, daß die den ersten Oxydationsprodukten der Huminsäuren zukommenden chemischen Eigentümlichkeiten auch bereits in den Huminsäuren der Kohle selbst feststellbar sind, wobei wahrscheinlich die Anwesenheit dehydrierbaren Wasserstoffes einen wichtigen Unterschied zwischen Huminsäuren und ihren ersten Oxydationsprodukten ausmacht.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Die allgemein bei der Erforschung organischer Naturprodukte geltenden Ziele, wie Reindarstellung, Ermittlung der Brutto- und Strukturformel sowie der Molekulargröße lassen sich auch bei der Erforschung der Huminsäuren trotz der großen entgegenstehenden Schwierigkeiten verfolgen. Als ein geeigneter Weg hat sich die Untersuchung primärer Oxydationsprodukte erwiesen, die durch eine sehr gelinde Oxydation der natürlichen Huminsäuren entstehen und sich von letzteren durch einen geringeren Gehalt an Wasserstoff unterscheiden. Die Bestimmung der Molekulargröße dieser Oxydationsprodukte erwies sich als möglich, und es ergab sich, daß das Molekulargewicht dieser Substanzen von dem mit Hilfe anderer Methoden erschlossenen Molekulargewicht der Huminsäuren selbst nicht wesentlich abweicht. Ferner wurde gezeigt, daß das sogenannte Nitro-lignin und die sogenannte Nitro-huminsäure nahe chemische Verwandte sind. Unsere Erfahrungen ließen sich endlich auch zur analytischen Charakteristik der Kohlen verwenden, wodurch die Beziehungen zwischen den Huminsäuren und ihren ersten Oxydationsprodukten noch näher beleuchtet, darüber hinaus aber der wissenschaftlichen Systematik und Beschreibung der Kohlen neue Hilfsmittel erschlossen wurden. [A. 101.]

Verhalten von Gasen in Feinschaum.

Von Dr. ERNST BIESALSKI.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 23. Juni 1928.)

Es wird in neuerer Zeit bekanntlich Schaum, der aus feinen Luftbläschen und z. B. wässriger Saponinlösung besteht, zum Löschen brennbarer Flüssigkeiten wie Benzol, Benzin, Petroleum u. a. mit großem Erfolge benutzt. Man erzeugt solchen Feinschaum, wie wir ihn nennen wollen, dadurch, daß man Luft durch einen porösen Körper unter gelindem Druck in schaumerzeugende Lösungen einströmen läßt. Dieser Feinschaum enthält beispielsweise etwa 100 ccm Luft auf 40–20 ccm Wasser, und es ist auffallend, daß die verhältnismäßig großen Mengen Luft, die man mit dem Schaum dem brennenden Kohlenwasserstoff zufügt, die Verbrennung der betreffenden Gase nicht unterhalten, sich vielmehr auch an der Löschwirkung mitbeteiligen.

Noch auffallender ist die von mir beobachtete Reaktionslosigkeit explosiver Gasgemenge, die in Feinschaum eingeschlossen sind. Will man den Feinschaum näher bestimmen, so sollen im allgemeinen die Durchmesser seiner einzelnen Bläschen etwa 0,04–0,5 mm betragen. Im besonderen wird für die Versuche mit explosiven Gasgemischen erforderlich sein, daß Schaumteilchen vorherrschen, deren Durchmesser unter 0,36 bzw. 0,30 mm liegen müssen.

Drückt man daher, unter Einhaltung obiger Bedingungen, Knallgas oder Acetylen und Sauerstoff in Saponinlösung, so explodiert der entstandene Schaum weder auf einer rotglühenden Metallplatte noch an der Flamme eines starken Teclubrenners, ebenso bleibt der durchschlagende Funken eines Induktors ohne jede Ein-

wirkung. Demzufolge läßt sich auch brennendes Benzin in einer kleinen Porzellanschale mit Knallgasfeinschaum nach meiner Beobachtung wie mit Kohlensäureschaum ablöschen. Wie immer man diese Erscheinungen erklären mag, jedenfalls beeinflußt die in größter Oberflächenentwicklung die Bläschen umgebende Flüssigkeit das Verhalten der Gase in hohem Maße, indem die Flüssigkeitshüllen das Weiterschreiten der Verbrennung hindern. Umgekehrt werden die Flüssigkeitshüllen die Reaktionsfähigkeit von Gasen erhöhen, wenn in der außerordentlich entwickelten Oberfläche der Flüssigkeit sich Katalysatoren für die Umsetzungen der Gase befinden.

Durch Verwendung von schaumerzeugenden wässrigen Lösungen, insbesondere durch solche mit einem Gehalt von $\frac{1}{100}$ % Saponin und von kolloidem Palladium als Katalysator konnte ich in Gemeinschaft mit Wolfgang v. Kowalski Feinschaum mit Knallgasfüllung in außerordentlich gesteigerter Geschwindigkeit zu Wasser vereinigen (100 ccm in 7 Minuten); es wurden ferner je 50 ccm Äthylen und Wasserstoff in 10 Minuten, je 100 ccm Acetylen und Wasserstoff in 20 Minuten, zimtsaures Natrium und ölsaures Kalium — beide in Mengen von etwa 0,6 g — in 10 bzw. 20 Minuten und 5 g Olivenöl in $2\frac{1}{2}$ Stunden hydriert. Es wird also nach vorliegendem Verfahren¹⁾ eine viel kürzere Zeit zum Hydrieren gebraucht.

¹⁾ Zum D. R. P. angemeldet.