

58. Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp: Die Umwandlung verholzter Pflanzenmaterie in Kohle, I.: Die Bildung kohligter Substanzen aus Cellulose.

(Eingegangen am 20. Dezember 1923.)

Franz Fischer und H. Schrader haben die Theorie aufgestellt, daß für die Kohlenbildung vorzugsweise das Lignin als Ausgangsmaterial in Betracht komme. Durch ein umfangreiches experimentelles Material haben sie den Nachweis erbracht, daß aus Lignin bei der Druck-Destillation, bei der Druck-Oxydation und anderen Reaktionen Stoffe entstehen, die bei gleicher Behandlung der Cellulose nicht erhalten werden können. Die als wesentlichster Bestandteil im Ausgangsmaterial, der Kohle, nämlich den verholzten Pflanzenfasern enthaltene Cellulose soll der Vergärung durch Bakterien anheimfallen. Bei der eingehenden Erörterung der Fischerschen Theorie ist schon von anderer Seite darauf hingewiesen worden, daß in den tieferen Schichten (50 m etwa) eines Torfmoores Bakterien nur spärlich nachweisbar sind¹⁾, obwohl schon Cellulose verschwunden ist. Wir möchten darauf hinweisen, daß eine lebhaft Gasentwicklung, wie sie die Umwandlung der 60% der Holzsubstanz ausmachenden Cellulose durch Bakterien bedingt, in den tiefen Moorschichten, die in der Inkohlungs begriffen sind, ebenfalls noch nicht beobachtet zu sein scheint. Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, daß es nicht nur Bakterien gibt, welche Cellulose verzehren, sondern auch andere, welche das Lignin zersetzen und die Cellulose übrig lassen. Wenn nun aber die Cellulose nicht durch Bakterien nahezu völlig aufgezehrt wird, besteht die Möglichkeit, daß sie neben dem Lignin in nicht unbeträchtlichem Maße an der Kohlenbildung teilnehmen kann.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, Cellulose und Holz in kohlige Substanzen umzuwandeln. Bergius hat schon vor langen Jahren gezeigt, daß man eine solche Umwandlung in wäßrigem Medium bei sehr hohen Temperaturen (360°) und entsprechenden Drucken (100—200 Atm.) durchführen kann. Bei dieser Temperatur läßt sich die Holzsubstanz und die Cellulose auch durch Trockendestillation in Kohle umwandeln. Es ist wohl denkbar, daß in der Natur bei der Kohlenbildung gelegentlich solche hohe Temperaturen und Drucke eine Rolle spielten; weit wahrscheinlicher aber ist es, daß bei der Umwandlung von Holz und Cellulose in kohlige Substanz normalerweise weit niedrigere Temperaturen und Drucke obwalteten. Wir haben uns deshalb bei unserem Experimenten als obere Grenze die Temperatur von 180° gesetzt, um genügend weit unter der eigentlichen Zersetzungstemperatur von Holz und Cellulose, nämlich 270°, zu bleiben. Bei der Kohlenbildung aus Cellulose konnte zunächst durch Hydrolyse Traubenzucker entstehen, worauf dieses empfindliche Kohlenhydrat nachträglich in kohlige Substanz umgewandelt wird. Es kommt auch eine Wasser-Entziehung in Betracht. Die Kohlenbildung auf den Umwegen über Glucose hat jedoch viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich als diejenige durch Wasser-Entziehung. Bei der bekannten Verkohlungs der Cellulose durch hochkonzentrierte Schwefelsäure wird man wohl auch als Zwischenstufe Glucose annehmen dürfen.

¹⁾ Keppeler, Z. Ang., 34, 374 [1921].

Als Hilfsstoffe für die Hydrolyse bzw. Wasser-Entziehung sollten nur solche gewählt werden, deren Vorkommen in der Natur nachweisbar ist, die also für einen geologischen Kohlenbildungsprozeß in Frage kommen können. Als solche Hilfsstoffe kommen demnach in Betracht organische Säuren, insbesondere Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure, ferner die anorganische Säure Chlorwasserstoff, die aus Chloriden abgespalten werden könnte, endlich diese Salze selbst. Die genannten organischen Säuren sind weit verbreitete Pflanzensäuren, die hydrolytische Wirkungen ausüben können. Die Chloride haben wahrscheinlich bei der Kohlenbildung eine Rolle gespielt. Nachweislich sind die bedeutendsten Kohlenlager in der Nähe von Meeren zur Ablagerung gelangt. Unter den Chloriden des Meerwassers ist das Chlormagnesium dasjenige, welches am leichtesten hydrolysierenden Chlorwasserstoff abspalten kann. Wir haben deshalb vorzugsweise mit Chlormagnesium gearbeitet. Zur experimentellen Prüfung der vorstehend skizzierten Arbeitshypothese haben wir Versuche bei 150—180°, 135° und 95° angestellt. Versuche bei noch niederen Temperaturen sind eingeleitet. Bei der zu erwartenden geringen Reaktionsgeschwindigkeit können Ergebnisse, wenn überhaupt, erst nach längerer Zeit erwartet werden.

Versuche bei 150—180°.

In einem Bronze-Autoklav wurden 400 g Holz-Zellstoff mit 4 l Kali-Endlauge auf die Temperatur von 150—180° erhitzt, wobei anfänglich ein Überdruck von 3 Atm. beobachtet wurde, der rasch auf Atmosphärendruck zurückging. Durch ein Ventil und Kühler wurde langsam abdestilliert, derart, daß nach 12 Stdn. der Versuch beendet war. Zu Beginn des Versuchs wurde eine schwache, rasch wieder verschwindende Kohlendioxid-Entwicklung beobachtet. Im Destillat fanden sich Salzsäure, Chloride, jedoch keine Essigsäure vor, neben anderen noch nicht identifizierbaren Stoffen. Aus dem Autoklav konnten nach dem Verdünnen des Inhaltes mit Wasser 220 g kohliger Rückstand entnommen werden.

Bei weiteren Versuchen wurde die Zeitdauer der Erhitzung verlängert, derart, daß 24 Stdn., 48 Stdn., 72 Stdn. erhitzt wurde. Die Ausbeute an kohliger Substanz betrug durchschnittlich 55%. Die bei längerer Erhitzungsdauer gewonnenen kohligen Substanzen waren tiefer gefärbt als die nach 12-stdg. Erhitzung erhaltene. Die Elementaranalyse dieser Substanzen bereitete große, noch nicht überwundene Schwierigkeiten, weshalb endgültige Werte für die prozentuale Zusammensetzung der kohligen Substanzen noch nicht gegeben werden können. In Rücksicht auf die vorhandene Apparatur und die Ersparnis von Gas wurden allerdings die Verbrennungen nicht im Liebig-Ofen, sondern in einem Dennstedt-Ofen, der mit einem 3-fachen Kontakt von Pt-Asbest, von Pt-Drahtnetz und Pt-Blech beschickt war, durchgeführt. Um möglichst vollständige Verbrennung zu sichern, wurde mit dem Einsatzrohr von Dennstedt, also im doppelten Sauerstoff-Strom, gearbeitet. Die Kohle enthielt begreiflicherweise nicht unerhebliche Mengen von Asche, die sich durch ein Auskochen mit Salzsäure nur zum Teil beseitigen ließ.

Die nähere Untersuchung zwecks Klassifizierung der Kohle ist ebenfalls noch nicht abgeschlossen. Es steht noch nicht fest, ob es sich um Kohle vom Typ der Braun- oder Steinkohle handelt.

Versuche bei 135° in der Glasretorte.

Bei Verwendung von Kali-Endlauge wird der Druck bei dieser Temperatur so gering, daß eine Druck-Erhitzung nicht mehr in Frage kommt, so daß die Erhitzung in einer Glasretorte im Ölbad vorgenommen werden kann.

20 g Holz-Zellstoff werden mit 200 ccm Kali-Endlauge 8 Stdn. erhitzt. Zunächst erfolgt eine Entwässerung. Bei 130° beginnt die Verkohlung. Im Destillat können Essigsäure nicht, wohl aber Chlorwasserstoffsäure, Chloride und Ameisensäure nachgewiesen werden. Der Retortenrückstand ergab 11 g kohlige Substanz, bezüglich deren Analyse auf das oben Gesagte verwiesen werden muß.

Da Salzsäure-Abspaltung beobachtet wurde, schien es wünschenswert, ein Chlorid anzuwenden, das bei der Temperatur von 135° als beständig gilt, nämlich Chlorcalcium. Trat mit einem nicht Salzsäure abspaltenden Chlorid dennoch Verkohlung ein, so würde eine Verkohlung durch Wasser-Entziehung anzunehmen sein. Bei 135° zeigte sich jedoch eine sehr geringe Abspaltung von Salzsäure, aber keine Verkohlung. Die Masse war nicht wie beim Chlormagnesium von verhältnismäßig dünnflüssiger Konsistenz, sondern bestand aus dem Zellstoffmaterial, durchsetzt mit erstarrten Salzmassen.

Da es möglich erschien, daß der Mißerfolg lediglich auf die unvorteilhafte Konsistenz der Masse und deshalb schlechte Wärmeübertragung zurückzuführen sei, wurde noch ein anderes Chlorid für die Verkohlungsversuche bei 135° in Anwendung gebracht, nämlich das Chlorzink. Das Chlorzink gilt wie Chlorcalcium für ein recht beständiges Chlorid.

20 g Holz-Zellstoff wurden mit 200 ccm gesättigter Chlorzink-Lösung in der Glasretorte im Ölbad erhitzt. Die Schmelze zeigte eine sehr günstige Konsistenz und dementsprechend verlief die Verkohlung außerordentlich leicht. Sie begann schon bei 125°. Die entstandene Kohle war sehr hart und tiefschwarz glänzend, etwa von anthrazit-artigem Aussehen und dementsprechend sehr schwer verbrennlich. Der Aschengehalt betrug anfänglich 35 % und konnte durch Auskochen mit Salzsäure nur auf etwa 10 % verringert werden.

Da im Destillat dieses Verkohlungsversuches etwas Salzsäure war, konnte wiederum nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß es sich um eine bloße Entwässerung und nicht um eine Hydrolyse mit nachfolgender Zersetzung der gebildeten Glucose gehandelt habe. Es wurde deshalb ein Gemisch von stark Wasser anziehenden Substanzen angewendet, von denen anzunehmen war, daß sie eine hydrolysierende Wirkung nicht auszuüben vermöchten, nämlich ein Gemisch von nahezu wasserfreiem Glycerin und frisch entwässertem Natriumsulfat. Mit diesem Gemisch war jedoch, wenigstens bei der Temperatur von 135° keinerlei Verkohlung zu erzielen. Man muß demnach vorerst annehmen, daß es sich bei den beobachteten Verkohlungen um eine hydrolytische Reaktion handelt, gefolgt von einer Wasser-Entziehung durch das im Krystallwasser schmelzende Chlorid.

Versuche bei 95°.

Der Erfolg der Versuche bei 135° ließ ein weiteres Herabsetzen der Reaktionstemperatur möglich erscheinen. Chlormagnesium-Lauge wurde so weit entwässert, bis eine bei 95° noch dünnflüssige Schmelze erzielt war. In diese wurde Zellstoffmaterial, in den Gewichtsverhältnissen wie oben beschrieben, eingetragen und 20 Stdn. auf 95—100° erhitzt. Nach dieser Zeit war erhebliche Verkohlung eingetreten. Auch hier wird man die Reaktion auf eine Hydrolyse und nachfolgende Zersetzung des gebildeten Zuckers zurückführen können. Der eine von uns (Schwalbe) hat zeigen können, daß Chlormagnesium unter bestimmten Versuchsbedingungen in einem feuchtwarmen Raum bei 86° Cellulosefasern brüchig macht, was nur durch eine Hydrolyse zu hydrocellulose-artigen Stoffen erklärt

werden kann. Das Chlormagnesium zersetzt sich in Gegenwart der Fasern weit leichter als ohne Fasern, und die abgespaltene Salzsäure besorgt den Abbau zu Zuckern oder den Zuckern nahestehenden Stoffen, die durch Säure-Wirkung oder durch Wasser-Entziehung mittels der Chloride in kohlen-artige Substanz übergehen.

Für die Anschauung, daß Säuren eine Umwandlung in kohlen-artige Substanz bewirken können, sprechen auch Versuche, die vor einigen Jahren mit Zellstoffen, Hydro- und Oxy-cellulose bei 105° angestellt worden sind. Der in Breiform gebrachte Zellstoff war mit 0.1-proz. Oxalsäure-Lösung innig durchtränkt worden. Man hatte den Brei in Röhren eingefüllt, diese zugeschmolzen und 100 Stdn. in einem elektrischen Trockenschrank auf 105° erhitzt. Nach dieser Zeit waren die anfangs schneeweißen Präparate hell bis dunkelbraun geworden. Eine Verkohlung, wie sie in den oben beschriebenen Versuchen erreicht worden ist, war jedoch nicht eingetreten.

Es scheint demnach, als ob bei Zusammenwirkung von Salz und Säure eine besonders rasche Umwandlung von Cellulose in kohlen-artige Stoffe erreicht werden kann. Es sind Versuche angesetzt, um bei noch niederen Temperaturen diese kohlen-artigen Stoffe sowohl mit Hilfe von Chlormagnesium als auch mittels organischer Säuren herzustellen.

Aus den vorstehend beschriebenen noch unvollständigen Versuchen scheint eines schon mit Sicherheit hervorzugehen: daß man mit Hilfe der Salze des Meerwassers Cellulosematerial in kohlige Substanzen bei verhältnismäßig niederen Temperaturen in überraschend kurzer Zeit umwandeln kann. Da Meerwasser mit dem Ausgangsmaterial für die Kohlenlager, dem abgestorbenen Baum- oder sonstigen Pflanzenmaterial subtropischer Baumstämme, sicherlich in Berührung gekommen ist, besteht schon jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß eine Verkohlung der Cellulose auf dem angedeuteten Wege bei der Kohlenbildung eine Rolle gespielt hat. Dieser Schluß gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Versuche, die in analoger Weise mit Holzsubstanz durchgeführt worden sind, die zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt haben. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Eberswalde, Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie,
den 19. Dezember 1923.

59. Euklid Sakellarios und Th. Kyrimis: Zur Kenntnis der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen mit Kupfer(2)-chlorid.

(Eingegangen am 22. Dezember 1923.)

In der Absicht, Verbindungen mit organisch gebundenem Kupfer darzustellen, versuchten wir die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf entwässertes Kupfer(2)-chlorid; wir hofften dabei, daß auch in diesem Falle die Reaktion nach dem bekanntesten Schema der Umsetzung zwischen Magnesiumverbindungen und Quecksilber(2)- oder Blei(2)-chlorid verlaufen und uns zu dem noch nicht bekannten Kupferdiphenyl führen würde. Unsere Bemühungen in dieser Richtung schlugen jedoch bisher fehl; wenn wir unsere Versuche trotzdem schon jetzt veröffentlichen, so geschieht dies, weil wir aus einigen Referaten im »Zentralblatt«