

176. Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp: Die Umwandlung verholster Pflanzenmaterie in Kohle, II.: Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften kohligter Substanzen aus Cellulose.

[Aus d. Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.]

(Eingegangen am 14. April 1924.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir die Herstellung einer Anzahl kohligter Substanzen beschrieben, die durch Erhitzung von Holz-Cellulose mit konz. Salzlösungen mit oder ohne Druck bei Temperaturen zwischen 135° und 180° erhalten worden sind. Analysen der entstandenen kohligten Substanzen konnten seinerzeit noch nicht gegeben werden, da sich bei der Elementaranalyse, insbesondere durch den Aschengehalt, Schwierigkeiten ergaben. Diese sind inzwischen völlig behoben. Wir geben nachstehend die Ergebnisse der Verbrennung unserer kohligten Substanzen wieder.

Für die Elementaranalyse ist im vorliegenden Falle von besonderer Wichtigkeit die Aschenbestimmung. Wir haben selbstverständlich alle zu verbrennenden Substanzen auf Asche untersucht und zur leichteren Verbrennung die Asche durch Auskochen mit Salzsäure entfernt. Wir haben bei den Verbrennungen auf S- und N-Gehalt keine Rücksicht genommen, da die Holz-Cellulose weder Schwefel noch Stickstoff in einer Menge, die von Einfluß auf die Analysenzahlen sein könnte, enthält. Auf eine Verbrennung des Ausgangsmaterials haben wir verzichtet, da ein Holz-Zellstoff kein chemisches Individuum vorstellt und es für die Beurteilung der Kohlenbildung gleichgültig ist, ob eine Baumwoll-Cellulose mit 44% C oder ein Holz-Zellstoff mit 49% C-Gehalt zur Anwendung gelangt. Es kamen für die Versuche 2 Holz-Zellstoffe zur Verwendung, die in der nachstehenden Tabelle mit 1 und 2 bezeichnet sind und sehr reine Zellstoffarten darstellen.

Kohlige Substanzen aus Holz-Cellulosen.

0.1040, 0.1243 g Sbst. 1a: 0.1896, 0.2269 g CO₂, 0.0681, 0.0844 g H₂O. — 0.1159, 0.1527 g Sbst. 1b: 0.2432, 0.3185 g CO₂, 0.0673, 0.0914 g H₂O. — 0.1184, 0.3188 g Sbst. 1c: 0.2192, 0.6692 g CO₂, 0.0526, 0.1406 g H₂O. — 0.0769, 0.1592 g Sbst. 1d: 0.1804, 0.3741 g CO₂, 0.0282, 0.0584 g H₂O. — 0.1212 g Sbst. 2a: 0.2541 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

Bezeichnung	Verkohlungsdauer	Asche %	C %	H %	Koksausbeute %
1a	10 Stdn.	3.4	49.7, 49.8	7.3, 7.6	39.9
1b	24 „	3.4	57.2, 56.9	6.5, 6.7	41.7
1c	48 „	2.5	58.1, 57.9	5.0, 4.9	49.8
1d	72 „	2.1	64.0, 64.1	4.1, 4.1	52.4
2a	8 „	14.5	57.2	5.2	42.9

In der Tabelle bedeutet die Versuchsnummer 1a, 1b, 1c, daß ein und derselbe Zellstoff kürzere bzw. längere Zeit hindurch der »nassen Verkohlung« ausgesetzt wurde.

Man sieht aus der Zunahme des C-Gehaltes, welchen Einfluß der Zeitfaktor auf die Kohlenbildung hat. Der höchste C-Gehalt wird bei längster Erhitzungsdauer erhalten. — In der Tabelle ist auch unter der Bezeichnung 2a die Zusammensetzung einer Kohle wiedergegeben, welche mit Hilfe von Chlorzink bereitet worden war, wie dies in der ersten Mitteilung beschrieben wurde. Die nähere Untersuchung des dort erwähnten Produktes von tief-schwarzer Farbe, starkem Glanze und anscheinendem Anthrazit-Charakter

¹⁾ B. 57, 319 [1924].

hat ergeben, daß das äußere Aussehen durch den Gehalt an offenbar basischem Chlorzink hervorgerufen worden ist. Nach dem Auskochen mit Salzsäure verschwanden die tiefschwarze Farbe und der Glanz vollkommen. Die nunmehr erhaltene Substanz schließt sich in ihrem Aussehen und ihrer Zusammensetzung vollkommen den braunschwarzen, kohligen Substanzen an, die bei der Druck-Erhitzung mit Chlormagnesium erhalten worden sind.

Aus der Elementaranalyse 1d ergibt sich, daß man in 72 Stdn. aus Holz-Zellstoffen eine kohlige Substanz erzeugen kann, die in ihrem C-Gehalt denjenigen einer guten Braunkohle erreicht. So hat z. B. das zur Herstellung der »Union-Briketts« vielfach verwendete Rohmaterial nach Fischer und Schrader einen C-Gehalt von 62.5 %. Es fragt sich nun, ob auch in anderer Beziehung diese kohligen Substanzen als Braunkohlen gewertet werden dürfen. Sie unterscheiden sich im C-Gehalt nicht unwesentlich von den natürlichen Huminsäuren, deren Gehalt an C durchschnittlich etwa mit 57—58 % angegeben werden kann.

Um eine nähere Charakterisierung der kohligen Substanzen zu ermöglichen, wurden verschiedene Methoden der Kohlenanalyse auf diese Stoffe angewendet. Als besonders charakteristisch zur Erkennung der Eigenart einer Kohle gilt die sogenannte Koksprobe, bei welcher eine kleine Menge Kohle in einem Pt-Tiegel bei bestimmter Flammen- und Tiegelgröße eine bestimmte Zeit hindurch erhitzt wird²⁾. Aus der Menge des zurückbleibenden Kokes können Rückschlüsse auf die Natur der kohligen Substanzen gezogen werden. Das Ergebnis unserer Verkokungsversuche ist in der oben wiedergegebenen Tabelle enthalten.

Aus den Koksmengen kann man ebenfalls den Schluß ziehen, daß die kohligen Substanzen in ihrem Charakter zu den Braunkohlen, nicht zu den Steinkohlen gehören. Als man zum Vergleich eine Huminsäure der Verkokung unterwarf, ergab sich nur eine Koksausbeute von 36 %, so daß also auch durch diese Probe deutlich wird, daß es sich bei den kohligen Substanzen aus Holz-Cellulose nicht um Huminsäuren handelt.

Dieser Schluß wird weiter erhärtet durch das Verhalten der kohligen Substanzen gegenüber Basen. Bekanntlich lösen sich die Huminsäuren verhältnismäßig leicht in wäßrigem Ammoniak auf. Untersucht man jedoch vergleichsweise die kohlige Substanz 1d und eine natürliche Huminsäure, nämlich das als Farbstoff benutzte »Kasseler Braun«, auf Löslichkeit in wäßrigem, 10-proz. Ammoniak, so zeigt sich, daß von der Huminsäure, wie zu erwarten war, fast alles, nämlich 94 % in Lösung gehen, während die kohlige Substanz im Ammoniak völlig unlöslich ist. Auch gegenüber den Alkalien zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Während die Huminsäure, das Kasseler Braun, mit Alkali stark kolloide Lösungen gibt, die sich kaum filtrieren lassen, ist die Löslichkeit bei der kohligen Substanz 1d eine recht begrenzte, und Schwierigkeiten bei der Filtration bestehen überhaupt nicht. Man bekommt letzten Endes eine Löslichkeit in 20-proz. Natronlauge von 1 % für die kohlige Substanz 1d, aber von 100 % für die Huminsäure.

Als charakteristisch für die Braunkohlen wird nach Donath und Bräunlich³⁾ das Verhalten gegen Salpetersäure vom spez. Gew.

²⁾ angewandt wurde die sogenannte Mucksche Probe.

³⁾ Donath und Bräunlich, Ch. Z. 28, 180, 953 [1904].

1.05 angesehen. Unter lebhafter Gasentwicklung löst sich bei 70° normale Braunkohle auf, während Steinkohle unlöslich ist. Bei der Einwirkung der Salpetersäure genannter Konzentration auf die kohlige Substanz 1d entweichen zwar Stickoxyde, aber eine eigentliche Gasentwicklung war nicht zu verzeichnen. Aber die Einwirkung konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 ließ erkennen, daß die kohlige Substanz 1d sich den Braunkohlen einigermaßen anschließt. Durch diese starke Säure kann ein erheblicher Teil der kohligen Substanz in Lösung gebracht werden, wobei ein etwas schleimiger, aber immerhin noch gut filtrierbarer Rückstand beim Verdünnen mit Wasser zurückbleibt, — Erscheinungen, wie sie auch bei der Verarbeitung von normalen Braunkohlen zu beobachten sind.

Wir haben endlich noch das Verhalten der kohligen Substanzen gegenüber Benzol studiert. Mit Benzol wird das sogenannte »Bitumen« aus den Kohlen ausgelöst. Der Bitumen-Gehalt der Braunkohlen ist je nach deren Art außerordentlich wechselnd. Die in der Literatur angegebenen Werte bewegen sich zwischen 10% und 30%. Wir haben bei der Benzol-Extraktion der kohligen Substanz 1d 0.45% Benzolrückstand oder sogenanntes »Bitumen«, für Kasseler Braun 1.9% gefunden.

Aus den vorstehenden Daten kann man den Schluß ziehen, daß die kohligen Substanzen zwar in der Elementarzusammensetzung den Braunkohlen nahestehen, aber durchaus nicht völlig identisch mit ihnen sind. Es kann dies aber auch gar nicht der Fall sein, da für die Braunkohle doch höchst wahrscheinlich die stark lignin-haltige Holzsubstanz das Ausgangsmaterial, war, während in vorliegendem Falle die Cellulose als Ausgangsmaterial gewählt wurde. Es ist selbstverständlich, daß der Lignin-Gehalt den Charakter der Kohle stark beeinflussen muß, wie dies aus den Arbeiten von Franz Fischer⁴⁾ und seinen Mitarbeitern auf das deutlichste hervorgeht.

Erwähnenswert ist vielleicht noch, daß der C-Gehalt der kohligen Substanz 1d etwa demjenigen entspricht, der sich aus dem Mittel zwischen dem C-Gehalt der Substanz $C_{18}H_{18}O_9$ und $C_{18}H_{18}O_6$ berechnet, die nach Schrauth⁵⁾ durch Zusammenlagerung von Glucose-Molekülen entstanden gedacht werden können. In der ersten Mitteilung haben wir bereits die Vermutung ausgesprochen, die durch die Versuchsergebnisse bestätigt wurde, daß offenbar eine Hydrolyse vor sich geht. Wenn tatsächlich Traubenzucker entsteht, würde dieser nach Schrauth Kondensation zu Gebilden mit 3 Furan-Kernen erfahren können.

Wir haben damit begonnen, den durch Abspaltung von Salzsäure aus Chlormagnesium sich vollziehenden Hydrolyseprozeß näher zu studieren, und wollen demnächst über die gewonnenen Ergebnisse berichten. Wir werden auch die Verkohlung des Lignins nach den beschriebenen Arbeitsverfahren durchführen und dann die Verkohlung des Holzes anschließen. Wir hoffen, durch Untersuchung der entstehenden kohligen Substanzen die Unterschiede aufzeigen zu können, die bei der Verkohlung von Cellulose, Lignin und Holz sich ergeben müssen.

Eberswalde, den 12. April 1924.

⁴⁾ Franz Fischer und Schrader, B. 56, 418 [1923].

⁵⁾ Schrauth, Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].