

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

16. Jahrgang

6. Januar 1928

Heft 1

## Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung<sup>1</sup>.

VON FRIEDRICH BERGIUS, Heidelberg.

Eine Reihe früherer Arbeiten über die Entstehung der Kohle<sup>2</sup>, die von denselben Gedanken- gängen ausgehen wie die im folgenden dargelegten Untersuchungen, sind die Grundlagen für die Auf- findung der Reaktion zwischen Kohle und Wasser- stoff gewesen, welche heute unter dem Namen „Kohleverflüssigung“ in weiteren Kreisen bekannt geworden ist. Diese Untersuchungen, die heute in ein neues Stadium getreten sind, sind wieder auf- genommen worden, nicht nur um den Kohle- bildungsprozeß näher kennenzulernen, sondern wesentlich auch um der chemischen Aufklärung über die Struktur derjenigen Verbindungen näherzu- kommen, die die natürliche Kohle bilden und gleich- zeitig neue Grundlagen für die Aufklärung über die bei der Kohlehydratierung auftretende Reaktion zu schaffen.

Schon in den Jahren 1911 bis 1913 sind in meinem Laboratorium mit Unterstützung meiner Mitarbeiter H. SPECHT und J. BILLWILLER Untersuchungen an- gestellt worden, um den geologischen Vorgang der Kohlebildung zu wiederholen. Die Entstehung der Kohle aus pflanzlicher Substanz bedeutet, chemisch gesprochen, den Zerfallsprozeß der durch die Sonnen- energie aufgebauten Stoffe von der Klasse der Kohle- hydrate bzw. der den Kohlehydraten nahestehenden Ligninsubstanz, wobei von vornherein nicht gesagt werden kann, in welchem Maße die einzelnen dieser Stoffe quantitativ für die Kohlebildung maßgebend sind und wie weit es sich bei der Kohlebildung um einen unter Energieentwicklung vor sich gehenden Prozeß, d. h. um eine thermodynamisch freiwillig verlaufende Reaktion bei außerordentlich niedriger Reaktions- geschwindigkeit und niedriger Temperatur handelt. Ich ging damals von der Grundvorstellung aus, daß Cellulose, Kohlehydrate oder auch das Lignin, wenn genügend Zeiträume zur Verfügung stehen, eine Re- aktion durchmachen müssen, welche unter Kohle- stoffanreicherung zu dem Mineral Kohle führt.

Betrachtet wird hier natürlich nur diejenige Um- wandlung organischer Substanz in Kohle, die unter Luftabschluß stattfindet und unter Ausschluß bakteriel- ler Zersetzung, nämlich Ausschluß der Vermoderung, Verwesung und Fäulnis. Nach den POTONIÉschen An-

schauungen kommt für die Bildung der natürlichen Humuskohlen, also den weitaus größten Teil der mineralischen Kohlenlager, nur die Vertorfung in Frage, nämlich die Kohlebildung im Moor bzw. die Kohlebildung in solchen Waldgebieten, die durch Überflutung vor dem Einfluß der Atmosphären ge- schützt waren.

Die Frage für uns war: Kann man eine chemische Reaktion fassen und laboratoriumsmäßig nachbilden, welche diesen geologischen Vorbedingungen Rechnung trägt? Wenn es möglich ist, mit einer auf diese Weise definierten Reaktion zu einem Produkt zu kommen, welches dem chemischen Charakter der natürlichen Kohlesubstanz entspricht oder wenigstens äußerst nahesteht, so dürfte wohl anzunehmen sein, daß die POTONIÉsche Anschauung über die Kohlebildung im Moor bzw. in überfluteten Gebieten richtig ist, ganz besonders, wenn dann die genauere Untersuchung der chemischen Natur die Identität der künstlichen Kohle mit der natürlichen ergibt. Die Aufgabe der Labora- toriumsversuche bestand darin, einen Prozeß, der bei den Temperaturen der Moore Millionen von Jahren zu seiner Abwicklung benötigt, durch ein geeignetes Mittel so zu beschleunigen, daß er in Zeiten durchgeführt werden kann, die im Laboratorium abgewartet werden können. Daß eine Temperatursteigerung hierfür der nächstliegende Weg ist, war natürlich nicht neu, und er ist schon von verschiedenen Forschern begangen worden, so insbesondere von STEIN, CAGNIARD DE LATOUR, KLASON, HEIDENSTAM, NORLIN, WISLICENUS, die sich bemüht haben, den Holzverkohlungsprozeß bei möglichst kontrollierbaren Temperaturen durch- zuführen. Aber diese Versuche, ähnlich wie frühere, ergaben, daß die entstandene Kohle mit der natürlichen nicht ganz identisch war. Sie hat sich besonders durch einen zu geringen Wasserstoffgehalt von ihr unter- schieden, was auch erklärlich ist, wenn man beachtet, daß der Zerfall der Kohlehydratsubstanz unter außer- ordentlich hoher Wärmeentwicklung verläuft, so daß es sehr schwierig ist, eine Überhitzung der einzelnen Teile zu vermeiden.

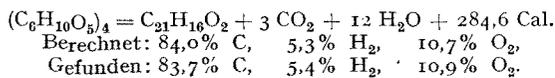
Die Methode, die wir damals anwandten, konnte eine lokale Überhitzung selbst im kleinsten Zerfallsteil mit Sicherheit ausschließen. Wir er- hitzten die Substanz in Gegenwart von Flüssigkeit (Wasser) und mußten deshalb zur Verhinderung der Verdampfung die Arbeiten in druckfesten Ge- fäßen durchführen, da erst bei Temperaturen von über 300° der Prozeß mit genügender Geschwindig- keit zu Ende verläuft. Die Anordnung war ähnlich wie die später beschriebene, auf die ich wieder zu- rückkommen werde. Es wurde damals festgestellt, daß aus der Cellulose, die hauptsächlich als Aus- gangsmaterial gewählt wurde, Kohlensäure und Wasser austritt und ein fester Körper zurück- bleibt. Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit der Reaktion ergab, daß die Menge der austretenden Gase sich

<sup>1</sup> Nach einem Vortrage vor der Chemischen Gesell- schaft in Stockholm am 22. Februar 1927. Der Raum des Vortrages erlaubte nur über die wesentlichen Ver- suchsergebnisse zu berichten. Eine ausführliche Ver- öffentlichung der Einzelresultate an anderer Stelle ist für später vorgesehen.

<sup>2</sup> „Die Anwendung von hohen Drucken bei chemi- schen und chemisch-technischen Vorgängen“, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912; „Die Anthrazitbildung“, Zeit- schrift f. Elektrochem. 1913; „Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbil- dung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“, Wil- helm Knapp 1913.

nach gewisser Zeit nicht mehr verändert und daß auch die Elementarzusammensetzung des festen Körpers fast ganz konstant bleibt, daß es sich also um eine Reaktion handelt, die nach einer gewissen Zeit bis zu Ende verläuft.

Auf dem Wege bis zu diesem Endstadium konnten wir natürlich die verschiedenartigsten Kohlestoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Kombinationen herausfinden, teils löslicher, teils unlöslicher Art. Man konnte aber schon im Jahre 1913 den Endzustand fixieren und in erster Annäherung eine Formulierung für die Vorgänge probieren mit etwa den folgenden Resultaten:



Die Versuche wurden mit denselben Mitarbeitern noch einige Zeit fortgesetzt, die Resultate aber nicht mehr veröffentlicht.

Ich möchte an dieser Stelle wichtige, damals

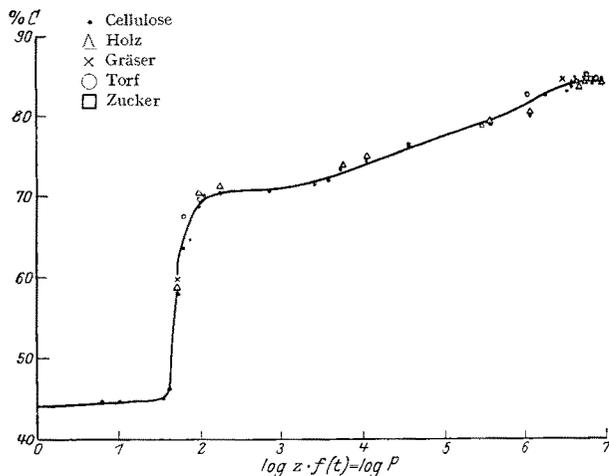


Fig. 1. Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts von Zeit und Temperatur.

nicht publizierte Daten anführen, die den Verlauf der Inkohlungsreaktion bei verschiedenen Stoffen: Cellulose, Holz, Torf, Zucker und Gras, in einem Temperaturgebiet zwischen 170 und 340° und in Versuchszeiten, die zwischen 1 und 230 Stunden schwanken, wobei auf exakteste Temperaturregelung der größte Wert gelegt wurde, zeigen. Aus den Versuchsdaten errechnet sich beim Vergleich von Versuchen verschiedener Temperatur und verschiedener Dauer ziemlich exakt ein Temperaturkoeffizient dieser Reaktion, der einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei je 10° Temperatursteigerung entspricht. Aus den vielen beobachteten Daten sind in der beigegebenen Tabelle 1 einige zusammengestellt. Man erkennt, daß schon bei 310° die Reaktion in 229 Stunden zu derselben Kohlenstoffanreicherung geführt hat wie bei 340° in etwa 24 Stunden, und daß eine weitere Verlängerung der Reaktionsdauer bei 340° eine über die Experimentalfehler hinaus-

Tabelle 1. Abhängigkeit des Inkohlungsgrades der Cellulose von Temperatur und Zeit.

Zeit in Stunden	Temperatur	log P	% C	% H <sub>2</sub>
0	0°	0	44,42	6,22
5	173°	0,8	44,98	6,25
1,7	210°	1,45	58,41	5,99
3	210°	1,68	64,16	5,15
8	210°	2,36	70,26	5,05
18	225°	2,94	70,99	7,46
46	225°	3,34	71,88	4,61
70	225°	3,53	72,40	4,40
20	260°	4,01	75,50	4,89
4	333°	5,53	78,64	4,59
12	333°	6,01	80,38	4,85
24	333°	6,31	82,36	4,68
229	310°	6,57	84,71	4,60
48	340°	6,81	84,90	4,73
72	340°	6,98	84,83	4,84
117	333°	7,00	84,90	4,80

gehende Kohlenstoffsteigerung nicht mehr bringt.

Um einen klareren Überblick über den Gang der Inkohlung auf Grund dieser Versuche zu geben, ist in Fig. 1 das Resultat der wichtigsten Versuche zusammengetragen. Die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von dem Zeit-Temperatur-Einfluß ist dadurch einigermaßen übersichtlich zum Ausdruck gebracht worden, daß unter Annahme des Temperaturkoeffizienten 2, der, wie vorhin erwähnt, gefunden worden war, der Wert P berechnet wurde. Dieser ergibt sich, wenn man die Temperaturwerte den Potenzen von 2 entsprechend einsetzt und die so erhaltenen Werte mit den angewandten Versuchszeiten multipliziert. Es entstehen dann Größen für P, welche bei Annahme von 170° als Anfangspunkt zwischen 0 und 10 Millionen liegen. Zwecks klarerer Darstellung in der Kurve wurden die Logarithmen dieser Zahlen angewandt und die gefundenen Werte in die Abszisse der Kurve eingetragen, während die Ordinate den Prozentgehalt Kohlenstoff des Inkohlungsproduktes darstellt. Es entsteht dann eine S-förmige Kurve. Bis zu 20 Stunden und etwa 170° ist das Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes kaum bemerkbar. Es tritt dann außerordentlich schnell eine Zunahme ein. Dieser Wendepunkt führt das Produkt in das Gebiet der Huminsäuren. Bei etwa 70% Kohlenstoffgehalt ist ein weiterer, sehr merkbarer Knick der Kurve zu verzeichnen, also scheinbar ein Haltepunkt in der Umwandlung. Wir befinden uns hier in dem Gebiet der Braunkohlen. Von da an steigt der Kohlenstoffgehalt außerordentlich langsam an. Die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit gilt im ersten Teil nur für die beschriebene Versuchsanordnung, also für flüssiges Wasser unter Druck. Wendet man statt dessen z. B. Öl als Wärmeübertragungsmittel an, so ist die Cellulose anfangs stabiler, der für die Bildung

der Endkohle erforderliche Zeitraum ist aber derselbe wie bei den Versuchen mit Wasser. Hier muß aber bedacht werden, daß die ersten Umwandlungsphasen in der Natur sich zweifellos bei niedrigeren Temperaturen abgespielt haben als die späteren Phasen, denn die Torf- und die Braunkohlenlager liegen näher an der Erdoberfläche als die Steinkohlenlager, und einige hundert Meter Tiefe bedeuten eine nicht ganz unwesentliche Erhöhung der Bildungstemperatur.

Ich kann nicht sagen, wieweit der Temperaturgradient sich in geologischen Epochen verringert hat; immerhin dürften derartige Unterschiede keine bedeutsame Änderung der Temperaturverhältnisse hervorgerufen haben. Bemerkenswert ist, daß die Endkohlenanalysen aus den verschiedensten Rohmaterialien sich bei den damaligen Versuchen als gleich erwiesen haben. Cellulose, Holz, Torf, Zucker und Gras führten alle zu demselben Ergebnis, wenn nur Zeit und Temperatur gleichmäßig gewählt waren. Es zeigte sich, daß die Endkohle ungefähr der Formel  $C_{10}H_{10}O$  entsprach, und daß in dieser Verbindung ein Teil des Wasserstoffes labil war.

An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß diese Beobachtungen zusammen mit einem Versuch über die strukturelle Bedeutung dieser Reaktion uns kurze Zeit darauf zum Versuch der Kohleverflüssigung führte<sup>1</sup>. Die Arbeiten über die Kohleverflüssigung haben uns dann jahrelang so stark in Anspruch genommen, daß die an sich so sehr verlockende Aufgabe der Klärung der Kohlebildungsreaktion auf diesem Wege, der uns damals noch längst nicht ausgeschöpft schien, liegen bleiben mußte. Und das war auch der Grund dafür, daß wichtige Versuche nicht mehr publiziert wurden. Immerhin war man damals schon zu der Feststellung gekommen, daß die mit der auf diese Weise hergestellten künstlichen Endkohle durchgeführten Hydrierungsversuche ganz ähnliche Resultate brachten wie die später mit natürlicher Kohle angestellten Versuche. Die künstliche Kohle entsprach also in einer wesentlichen Reaktion der natürlichen.

Die Endkohle war in ihrem Wasserstoffgehalt der natürlichen Kohle außerordentlich nahe, viel näher als die künstlichen Kohlen, die früher durch direkte Erhitzung hergestellt worden waren, und die zweifellos eine Selbsterhitzung und danach einen Zersetzungsprozeß durchgemacht hatten. Es ist wohl bekannt, daß schon bei 350° eine Kohle Destillationsprodukte gibt, also einen destruktiven Zersetzungsprozeß erleidet. Es muß natürlich darauf geachtet werden, daß die wirkliche Temperatur eines Systems während einer exothermen Reaktion, die nicht in Gegenwart von Wärmeverteilungsmitteln vorgenommen wird, viel höher sein kann als die zufällig gemessene.

Die erwähnten Arbeiten aus den Jahren 1910 bis 1913 hatten ursprünglich kein anderes Ziel als die Verfolgung der natürlichen Inkohlungsreaktion durch

<sup>1</sup> D. R. P. Nr. 301231 v. 9. 8. 1913.

Laboratoriumsexperimente, und sie waren basiert auf einer speziellen Laboratoriumsmethodik unter Ausnutzung der Erfahrungen, die in meinem Laboratorium seinerzeit über Hochdruckversuche gesammelt worden waren. Wir hatten damals noch nicht gehofft, einen wirklichen Aufschluß über die Konstitution der Kohle zu erhalten. Immerhin hatten die Bemühungen, Quantitatives über die bei der Inkohlung entstehenden Stoffe aussagen zu können, mir einen gewissen, wenn auch nur sehr vagen, Anhalt darüber gegeben, daß die natürliche Kohle wahrscheinlich aus einer relativ geringen Zahl verschiedener Körper bestehen müßte, und ich hatte mir eine Hypothese gebildet, welchen Körperklassen wohl etwa diese Stoffe angehören könnten. Vorsichtigerweise sind diese Überlegungen nicht publiziert worden, da sie nicht genügend experimentelle Stütze hatten<sup>1</sup>. Sie haben aber als Arbeitshypothese uns einen ganz vorzüglichen Dienst geleistet, indem, aufbauend auf diese Überlegung, die Hydrierung der Kohle versucht wurde und die Verflüssigung auf diese Weise gelungen ist.

Die langjährige Beschäftigung mit der Hydrierung gab Anhaltspunkte dafür, daß die Hydrierung selbst vielleicht einmal ein gutes Mittel sein würde, um der Konstitution dieser Körperklassen näherzukommen.

Im Januar 1926 gewann ich Herrn PAUL ERASMUS als Mitarbeiter für eine neue, in erster Linie rein wissenschaftliche Aufgabe. Es handelt sich bei der Wiederaufnahme der Arbeiten um das Folgende:

1. Frühere Versuche zu bestätigen.
2. Die Vorstufen des Kohlebildungsprozesses, nämlich den Übergang von frischer pflanzlicher Substanz in Huminsäuren, zu studieren.
3. Festzustellen, welche Bestandteile pflanzlicher Substanz für die Kohlebildung in Frage kommen; ob die Cellulose oder das Lignin der natürlichen Kohle ähnliche Produkte liefern, oder ob beide in ähnlicher Weise reagieren, was mir schon deshalb wahrscheinlich schien, weil bei früheren Versuchen Holz und Cellulose dieselben Inkohlungsprodukte geliefert hatten.

<sup>1</sup> In der einzigen ausführlicheren Publikation über unsere Arbeiten über die Kohlebildung aus den Jahren 1911 bis 1913 sind eine Reihe von Wärmerechnungen gemacht worden, die, wie wohl aus der ganzen Anlage dieser Arbeit einleuchtend ist, genereller Natur und dafür aufgestellt waren, zu zeigen, daß die Cellulose ein instabiler Körper ist. Daß diese Auffassung damals durchaus nicht Allgemeingut gewesen ist, dürfte vielleicht denjenigen, die sich in derselben Zeit mit der Cellulosechemie befaßt haben, nicht unbekannt sein. Ich habe eine allgemein-energetische Betrachtung angestellt unter Anwendung des NERNSTschen Theorems, ohne damit etwa sagen zu wollen, daß ich hier einen genauen Stabilitätswert angeben wollte. Ich war mir damals vollkommen klar, daß eine exakte Ausrechnung nach dem NERNSTschen Theorem nicht in Frage komme, was ich auch durch den Satz angedeutet habe: „Eine Stabilitätsbetrachtung mit Hilfe des NERNSTschen Theorems macht diese Vermutung zur Gewißheit.“ Ich habe also nur eine Stabilitätsbetrachtung geben wollen und nicht eine Stabilitätsberechnung. Ebensowenig ist es wesentlich, ob die angenommenen Heizwertformeln und Verbrennungswärmeinheiten vollkommen korrekt sind. Nach neueren Formeln läßt sich hier natürlich genauer und sicherer rechnen.

4. Darüber hinaus zu versuchen, ob und in welcher Weise die bei der Inkohlung der verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Produkte sich chemisch fassen lassen, ob sie Reaktionen oder Lösungsvorgängen oder physikalischen Bestimmungen zugänglich sind.

5. Klarzustellen, ob die auf künstlichem Wege erzeugten Inkohlungsprodukte sich in den natürlichen Kaustobiolithen wiederfinden und in welchen Mengen, um daraus am Ende den Schluß ziehen zu können, wieweit die an den reinen und künstlich hergestellten Produkten gewonnenen chemischen Erfahrungen übertragbar sind auf die natürlichen Kohlen.

Diese letzte Feststellung würde geeignet sein, besondere Bedeutung zu gewinnen für die Klärung und Förderung der Erfahrungen und Erkenntnisse über die rationelle Hydrierung der Kohle und dürfte unter Umständen auch bedeutsam werden für andere Probleme der Kohle- und Holzchemie.

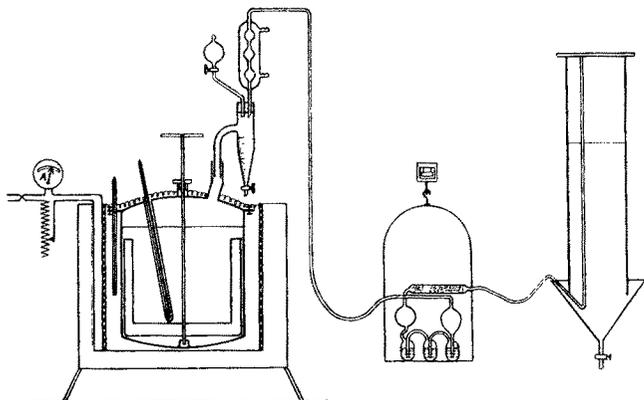


Fig. 2. Inkohlung der Cellulose unter Öl.

#### Umwandlung von Cellulose in Huminsäure.

Dieser erste Teil der Inkohlungsreaktion, der in der Natur bei der Torfbildung stattfindet, braucht, wie aus der früher gezeigten Kurve hervorgeht, nur relativ kurze Zeit. Im Laboratoriumsversuch kann man deshalb für seine Durchführung mit ziemlich niedrigen Temperaturen auskommen. In wenigen Stunden kann bei Temperaturen um etwa 250° ein Prozeß praktisch zu Ende geführt werden, welcher nach der Formel



den Kohlenstoff der Cellulose von 44,5% auf 62,5% steigert. Für diese bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführten Versuche war es nicht notwendig, die Inkohlungsreaktion, wie früher, in druckfesten Gefäßen anzustellen, sondern es wurde eine vereinfachte Methode durch Erhitzen im Ölbad angewandt. Die Apparatur ist in Fig. 2 dargestellt.

In einem elektrischen Widerstandsofen steht das eiserne Reaktionsgefäß von etwa 2 l Inhalt. Zum

besseren Wärmeübergang ist der Zwischenraum mit Metalldrehspänen ausgefüllt. Die Temperatur läßt sich so gut regulieren, daß sie nur um einige Grade schwankt. Die mittlere Versuchstemperatur wurde immer durch Auswägen (= Integrieren) der Zeit-Temperaturkurve genau bestimmt. Am Reaktionsgefäß sind ein mit Öl gefüllter Thermometerstutzen, ein Rührwerk und ein Abzugsrohr angebracht.

Es wird gefüllt mit chemisch reiner Watte von genau bekanntem Feuchtigkeitsgehalt und einem geeigneten Mineralöl zwecks besseren Wärmeübergangs und Temperatenausgleichs. Es wird stets eine kleine Menge Benzol zugefügt. Auf dem Abzugsstutzen ist ein Apparat zur Wasserbestimmung nach MARCUSSEN angebracht, über diesem ein Kühler, und von dort führt eine Gasleitung zu einem (auf einer Wage beweglich stehenden) Kohlensäureabsorptionsapparat, und von diesem gehen etwaige Restgase in einen Gasometer. Während des Versuches wird darauf geachtet, daß das Benzol dauernd lebhaft siedet. Es kann zu diesem Zweck während des Versuches auch neues Benzol zugegeben werden. Ebenso kann auch ein Überschuß jederzeit leicht entfernt werden. Es dient als Transportmittel für das gebildete Wasser, das auf diese Weise dauernd genau als Funktion der Zeit und der Temperatur gemessen werden kann. Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde auch auf diese Weise immer bei 180–200° die Feuchtigkeit der angewandten Watte entfernt, nachdem vorher festgestellt worden war, daß bei dieser Temperatur in der hierfür in Frage kommenden Zeit keine merkliche Inkohlung eintritt. Die entstehende Kohlensäure wird mit Hilfe eines schwachen, vom Gasometer angesaugten Luftstromes in geeigneter Weise in ein Absorptionsgefäß transportiert und zur Wägung gebracht.

Die Bilanz der Versuche entspricht der oben angegebenen Formel. Die Summe der entstandenen und wiedergefundenen Produkte weicht im Durchschnitt nur um 1½% von den Ausgangsstoffen ab. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Wasserabspaltung aus Cellulose als Temperaturfunktion. (Zeit in Minuten.)

Wasser in % der nach der Formel erwarteten Menge	Temperatur						
	292°		282°		269°	249°	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
20	10	11	20	23	55	130	127
40	21	22	40	48	112	255	259
60	33	33	68	72	170	390	392
80	52	53	108	114	270	—	622
100	84	82	170	168	420	—	970

In dieser Tabelle sind, unter Zugrundelegung der experimentell bei 269° gefundenen Werte, diejenigen Zeiten berechnet worden, die bei anderen Temperaturen zu erwarten sind, wenn der Temperaturkoeffizient 2 ist. Messung und Berechnung stehen in befriedigender Übereinstimmung. Wenn man die ersten Werte, die natürlich infolge der geringen Zeiten etwas unzuverlässig sind, ausschaltet, ergibt sich der Temperaturkoeffizient  $2 \pm 0,05$ . Bei tieferen Temperaturen scheint der Temperaturkoeffizient kleiner zu sein. Der Wasseraustritt aus

der Cellulose gemäß dieser Reaktion erfolgt kontinuierlich, und es scheint auf diesem Wege keinen Haltepunkt zu geben und demnach wohl auch kein Zwischenkörper zu entstehen. Der Endkörper  $C_{12}H_{10}O_5$  wurde bei den verschiedenen Temperaturen gleichmäßig gefunden, wenn die Reaktion nach Austritt von 10 Molekülen Wasser abgebrochen wurde. Ließ man die Reaktion länger laufen, so begann die Kohlensäureentwicklung merkbar zu werden ohne daß weitere Wassermengen abgespalten wurden.

Dieses Inkohlungsprodukt, das 62 % Kohlenstoff enthält, ist, solange es von Sauerstoff abgeschlossen ist, nicht alkalilöslich. Sobald ihm aber Gelegenheit gegeben wird, bei der Behandlung mit Alkali Sauerstoff aufzunehmen, wird es braun und vollkommen in Alkali löslich. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes konnte dadurch bestimmt werden, daß in sehr verdünnter Schwefelsaurer Bichromatlösung bei Zimmertemperatur vorsichtig oxydiert wurde. Bei dieser Oxydation werden mit großer Geschwindigkeit 2 Atome Sauerstoff an den Körper  $C_{12}H_{10}O_5$  angelagert. Die weitere Oxydation schließlich, die zur Verbrennung führt, tritt zwar ein, aber mit einer sehr viel kleineren Geschwindigkeit, so daß der Effekt der Anlagerung der ersten beiden Sauerstoffatome absolut deutlich erkennbar ist.

Dieses Oxydationsprodukt ist etwa zur Hälfte in Alkohol löslich. Durch Bestimmung der Elementarzusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Anteils kommt man zu der folgenden Formulierung dieses Inkohlungsvorganges einschließlich der Sauerstoffbindung:



Es liegt also, wenn man die ODÉNSche Nomenklatur annimmt, ein Gemisch der Moorhuminsäure  $C_{12}H_8O_6$  und der Hymatomelansäure  $C_{12}H_{10}O_5$  vor. Die Elementaranalyse stimmt zu der berechneten Formel durchaus befriedigend. Wenn die Inkohlungsreaktion nicht vollständig durchgeführt ist, wenn also nicht das gesamte Wasser ausgetreten ist, so findet man nach der Oxydation in der Substanz noch fast unveränderte Cellulose, nämlich Verbindungen, die zwischen 46 und 48 % Kohlenstoff enthalten. Der Wasserstoffgehalt dieses Materials ist durch die Oxydation etwas zurückgegangen.

Dieser erste Teil der Untersuchungen ergibt also, daß durch Inkohlung von Cellulose unter Austritt einer genau definierbaren Wassermenge und Eintritt einer chemisch genau definierbaren Sauerstoffmenge ein Gemisch derjenigen Huminsäuren entsteht, die verschiedene Forscher als die Komponenten des natürlichen Torfes bezeichnet haben. Unsere eigenen Untersuchungen am Torf haben uns zu denselben Ergebnissen geführt. Es scheint uns hierdurch nachgewiesen zu sein, daß die im natürlichen Torf vorgefundenen Bestandteile im Laboratorium aus Cellulose herstellbar sind.

Die DONATHsche Reaktion mit Salpetersäure, die

häufig als Beweis dafür angeführt worden ist, daß die Huminsäuren Ligninderivate sind, läßt sich mit den von uns aus Cellulose hergestellten Huminsäuren ebenso gut durchführen wie mit Moorhuminsäuren. Die Huminsäuren, unsere künstlichen sowohl wie die natürlichen, können durch Hydratation in reduzierende Substanzen vom Charakter oxydierter Kohlehydrate umgewandelt werden, was wir, ebenso wie vor kurzer Zeit MARCUSSON, durch die Glucuronsäurereaktion mit Naphtoresorcin feststellen konnten und auch durch Elementaranalyse nachgewiesen haben.

Huminsäuren können also sowohl aus Kohlehydraten durch Inkohlung unter Sauerstoffeinwirkung hergestellt, wie andererseits fast quantitativ in oxydierte Kohlehydrate wieder zurückverwandelt werden. Es scheint deshalb nicht mehr notwendig zu sein, das Lignin für die Bildung der Huminsäuren verantwortlich zu machen. Diese experimentelle Feststellung scheint uns wichtig, weil der Gehalt an wirklichem Lignin in den Torfbildnern recht zweifelhaft ist, denn der unverzuckerbare Anteil der torfbildenden Moose enthält wenig oder gar kein eigentliches Lignin. Außerdem scheint es mir unwahrscheinlich, daß ein so großer Anteil der organischen Substanz, wie ihn die Cellulose im Torfbildner darstellt, restlos aus dem Boden verschwinden und sich in Wasser und Gase zersetzen soll, zumal die Bakterientätigkeit im Torfmoor nicht die lebhafteste ist.

Die in diesem ersten Teil der Untersuchungen verfolgte Umwandlung des einen Teiles der pflanzlichen Substanz, der Cellulose, in Huminsäure, betrachten wir als den ersten Teilprozeß auf dem Wege der Kohlebildung aus pflanzlichen Stoffen und bemerken noch einmal besonders, daß diese Reaktion als eine Umwandlung der Cellulose unter Wasseraustritt, verbunden mit einer Oxydation, anzusehen ist.

#### *Umwandlung von Cellulose, Lignin und anderen pflanzlichen Stoffen in Kohle.*

Wie vorhin schon erwähnt, ist der Körper  $C_{12}H_{10}O_5$  längerer Erhitzung bei höheren Temperaturen gegenüber nicht beständig, sondern er beginnt Kohlensäure abzuspalten, was im Sinne unserer alten Versuche über die Kohlebildung ja auch selbstverständlich ist. Die Versuche im Ölbad wurden so eingerichtet, daß die Kohlensäurebildung noch kaum bemerkbar war.

Um nun den Weiterverlauf der Reaktion exakt studieren zu können, gingen wir zurück auf die früher benützte Methode der Erhitzung der Substanz in Gegenwart von Wasser unter Druck, weil das früher angewandte Wärmeverteilungsmittel Öl bei den nun in Frage kommenden Temperaturen nicht mehr beständig ist, während die Methode der Erhitzung mit Wasser die Anwendung von Temperaturen bis zum kritischen Punkt des Wassers erlaubt. Die Einrichtungen wurden so gewählt, daß gleichzeitig mehrere Versuche bei gesicherter Temperaturkonstanz durchgeführt werden konnten in einem Apparat, der, ähnlich wie der schon

<sup>1</sup> Als Cellulosematerial diente reines Filtrierpapier; das als Wärmeüberträger benutzte Wasser wurde nicht besonders destilliert.

vor Jahren angewandte, mit einer sehr exakten, automatischen Temperaturregelung versehen war. Die Reaktion findet in Stahlbomben statt, in welche Einsätze aus Silber eingebracht werden können. Diese Stahlbomben werden in einem elektrisch beheizten Aluminiumblock erwärmt und auf konstanter Temperatur gehalten. Mit dieser Methode ist es möglich, Stunden und Tage hindurch die Temperatur bei 340° auf etwa 1° konstant zu halten (Fig. 3). Die früher festgestellte Zwischenstufe (Huminsäurebildung) der Inkohlung interessierte uns für die neuen Versuche nicht mehr, sondern wir wollten den Endzustand der Inkohlung studieren, welcher bei 340°, wie auch aus den früheren Tabellen ersichtlich ist, in etwa 24 Stunden zu erreichen ist.

Tabelle 2 zeigt die Analysen der Kohlen, die aus verschiedenen Stoffen mit dieser Arbeitsmethode erzielt wurden.

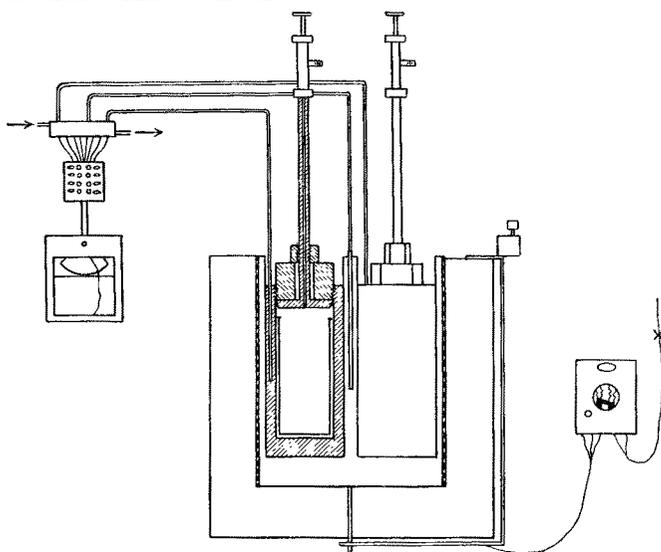


Fig. 3. Inkohlung der Cellulose in Druckbomben.

Tabelle 2. Zusammenstellung einiger Endkohlen.  
I. Versuche 1910 bis 1913.

Ausgangsmaterial	t	Zeit in Stunden	% C	% H <sub>2</sub>
Cellulose . . . . .	340°	24,5	84,7	4,59
Cellulose . . . . .	340°	21,0	84,7	4,49
Cellulose . . . . .	340°	72,0	84,8	4,84
Cellulose . . . . .	340°	48,0	84,9	4,73
Holz . . . . .	340°	24,5	84,8	4,63
Holz . . . . .	340°	21,0	84,4	5,00
Gras . . . . .	340°	24,5	84,8	4,72
Zucker . . . . .	340°	24,5	84,9	4,65
Torf . . . . .	340°	24,5	84,6	4,65
Torf . . . . .	340°	21,0	85,2	4,49

2. Neue Versuche 1926.

Cellulose . . . . .	340°	19,0	83,4	5,36
Cellulose . . . . .	340°	42,0	84,2	4,87
Cellulose . . . . .	340°	42,0	84,3	4,80
Lignin . . . . .	340°	30,0	83,1	5,63
Eichenholz . . . . .	340°	19,0	84,5	5,00
Waldmoos . . . . .	340°	19,0	83,1	6,05
Schachtelhalm . . . . .	340°	19,0	83,9	5,08

Die Versuche aus den Jahren 1911 und 1913 und die Versuche des letzten Jahres, die natürlich mit verschiedenen, konstruktiv ähnlich hergestellten, aber anderen Apparaten angestellt worden sind, variieren fast gar nicht. Ein kleiner Unterschied im Wasserstoffgehalt der Kohlen erklärt sich aus der verschiedenen Füllung der Bomben, worauf später zurückgekommen wird. Das Wesentliche bei den neuen Versuchen war die quantitative Feststellung der gewonnenen Produkte. Sehr genau (mit 1%) läßt sich die entstehende Kohlensäure feststellen, während natürlich die Bestimmung des aus der Cellulose austretenden Wassers unsicher ist, da die Reaktion in Gegenwart einer bedeutsamen Wassermenge durchgeführt werden muß. Man hat deshalb die Wasserbestimmung vorläufig fallen lassen. Das Wesentliche ist die Bestimmung und Definition des festen Inkohlungsproduktes selbst. Neben dem festen Inkohlungsprodukt entsteht ein gewisser Teil eines wasserlöslichen Inkohlungsproduktes, dessen Menge mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Dieser Körper entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung dem unlöslichen Körper mit dem Unterschied, daß er hydratisiert ist. Außerdem entsteht ein gewisses, in einem ganz bestimmten Verhältnis zur Zusammensetzung des festen Körpers stehendes Quantum Wasserstoff und kleine Mengen von Essigsäure, Ameisensäure, Aceton und Methan.

Es ist hier nicht möglich, die umfangreichen, zahlenmäßigen Ergebnisse der Versuche wiederzugeben. Es sind deshalb nur in der folgenden kurzen Tabelle die Kohlenstoffbilanzen einiger typischer Versuche zusammengestellt, und zwar bei Versuchsdauern von 20, 44 und 68 Stunden.

Die Tabelle gibt an, wieviel Prozent des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoffes in den verschiedenen Reaktionsprodukten sich wiederfindet.

	20 Std.	44 Std.	68 Std.	bei 340°
Feste unlösliche Endkohle . . . . .	62,7%	60,5%	59,6%	—
Löslicher Anteil der Endkohle . . . . .	14,0%	14,0%	17,0%	—
Kohlensäure . . . . .	15,0%	17,7%	17,0%	—
Gase . . . . .	4,2%	5,0%	4,5%	—
Summe:	95,9%	97,2%	98,1%	—

Der aus dieser Tabelle und durch die Elementaranalyse der Endkohle sich ergebende Reaktionsverlauf läßt sich, unter Vernachlässigung der kleinen Mengen gebildeter Essigsäure, Ameisensäure und Methan, etwa folgendermaßen formulieren:

$$4(C_6H_{10}O_5) = 10H_2O + 4CO_2 + C_{20}H_{10}O_2 + 2H_2.$$

Zu dieser Formulierung ist zu bemerken, daß der

Wasserstoffgehalt in den Endkohlen etwas schwankend ist, daß aber der in der Endkohle enthaltene und der in Gasform im Reaktionsraum wiedergefundene Wasserstoff in annähernder Übereinstimmung mit der Wasserstoffmenge steht, welche in der angewandten Cellulose enthalten ist. Die gefundenen Werte für die Elementaranalyse der Endkohlen bewegen sich in solchen Grenzen, daß die Endkohlen immer als eine Mischung von zwei Körpern,  $C_{20}H_{12}O_2$  und  $C_{20}H_{20}O_2$ , aufgefaßt werden können. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen. Es muß gleichzeitig hier festgestellt werden, daß in der Endkohle  $C_{20}H_{16}O_2$  ein gewisser Teil des Wasserstoffes labil ist.

*Chemische Untersuchung des unlöslichen, festen Körpers.*

Die chemische Untersuchung der Endkohle ergab überraschende Resultate. Schon eine gewöhnliche Extraktion mit einer Benzol-Alkohollösung ermöglichte, die Substanz aufzuteilen in einen löslichen Körper von der Elementarzusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_2$ , dessen Anteil am Gesamtgewicht bis zu 70% betrug, während der Rest aus einem zweiten, unlöslichen, wasserstoffärmeren Körper von der Formel  $C_{20}H_{12}O_2$  bestand. Dem löslichen Körper  $C_{20}H_{20}O_2$  geben wir zunächst, bevor die Aufklärung seiner Konstitution es ermöglicht, den exakten, systematischen Namen dafür festzulegen, die Bezeichnung  $\alpha$ -Kohle, während wir den unlöslichen Körper  $C_{20}H_{12}O_2$  als  $\beta$ -Kohle bezeichnen wollen. Die Endkohle ist also eine Mischung von  $\alpha$ -Kohle und  $\beta$ -Kohle. Die  $\alpha$ -Kohle erlaubte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Naphthalin. Im Mittel zweier Bestimmungen wurde ein Molekulargewicht von 300 festgestellt. Theoretisch würde die Formel  $C_{20}H_{20}O_2$  einem Molekulargewicht von 292 entsprechen. Mit Rücksicht darauf, daß der Körper nicht rein ist, dürfte die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Werte befriedigend sein. Man wird annehmen können, daß die  $\alpha$ -Kohle der Formel  $C_{20}H_{20}O_2$  entspricht.

Durch diese Untersuchung ist nunmehr ein Körper in seiner Bruttoformel und in seinem Molekulargewicht festgelegt, welcher einen großen Bestandteil der künstlichen Kohle ausmacht. Spätere Untersuchungen an natürlichen Kohlen haben uns gezeigt, daß jüngere Steinkohlen etwa zur Hälfte aus diesem oder einem diesem Körper außerordentlich ähnlichen bestehen. Die nähere chemische Untersuchung dieser Verbindung ergibt, daß der in ihm enthaltene Sauerstoff vollständig als Carbonylsauerstoff vorliegt, was zuerst durch die Phenylhydrazinmethode festgestellt werden konnte. Aber schon BAEYER hat bei ähnlichen Körpern festgestellt, daß diese Methode nicht immer befriedigende Resultate gibt. Deshalb wurde die Bisulfitmethode angewandt, mit der praktisch 100% des Sauerstoffes als Ketonsauerstoff nachgewiesen wurde. Die weitere Untersuchung dieses

Körpers ist im Gange, und es ist zu hoffen, daß seine Konstitution bald aufgeklärt sein wird. Der Körper ist bei Zimmertemperatur fest und bei etwa  $100^\circ$  flüssig. Ein exakter Schmelzpunkt kann bis jetzt noch nicht angegeben werden; wahrscheinlich ist der Körper noch nicht vollständig rein.

Während die in Alkohol lösliche  $\alpha$ -Kohle auch in Natronlauge, besonders unter Druck, leicht löslich ist, löst sich der Körper  $(C_{10}H_6O)_x$ , die  $\beta$ -Kohle, weder in Alkohol noch in Lauge; die Untersuchung der Bindungsart des Sauerstoffes ergab, daß die Hälfte des in ihr enthaltenen Sauerstoffes als Carbonylsauerstoff reagiert. Schließt man die Endkohle mit Lauge unter Druck auf, so bleibt der Körper  $C_{10}H_6O$  vollkommen unverändert, während die  $\alpha$ -Kohle in der Weise verändert wird, daß der Carbonylsauerstoff zum allergrößten Teil in Phenolsauerstoff sich verwandelt, eine nicht fernliegende Umlagerungserscheinung, die BAEYER schon 1886 beim Phloroglucin festgestellt hat.

Es war nun außerordentlich wichtig, festzustellen, ob diese in der künstlichen Kohle gefundenen Stoffe auch in der natürlichen Kohle zu finden sind. Zu dieser Untersuchung mußte man Kohlen wählen, die zwar schon ziemlich vollständig inkohlt sind, die aber durch Druckveränderung und Anthrazitierung nicht schon weitere Veränderungen erlitten haben. Geeignet schien uns zu diesem Zweck eine junge Kohle aus Chile und eine junge Kohle aus dem Ruhrgebiet. Die Chilekohle, die noch nicht vollkommen fertig inkohlt war und nur 75% Kohlenstoff enthielt, wurde mit Benzolalkohol unter Druck aufgeschlossen; die organische Substanz wurde durch diesen Prozeß fast genau zur Hälfte zur Lösung gebracht, die andere Hälfte blieb ungelöst. Der lösliche Körper zeigte ein Molekulargewicht, das etwa doppelt so groß ist wie das Molekulargewicht der  $\alpha$ -Kohle. Seine Elementaranalyse zeigte einen etwas höheren Gehalt an Wasserstoff. Seine Reaktionen entsprechen der  $\alpha$ -Kohle. Der Sauerstoff ist als Carbonylsauerstoff enthalten, und die Phenol-Ketonumlagerung konnte ohne weiteres nachgewiesen werden. Die Unterschiede in der Elementaranalyse und das doppelte Molekulargewicht mögen dadurch begründet sein, daß der Stoff noch nicht vollständig inkohlt ist. Weitere Versuche an diesen Produkten sind im Gange. Es dürfte aber schon jetzt anzunehmen sein, daß der Grundkörper der Chilekohle in sehr naher Beziehung zur  $\alpha$ -Kohle steht.

Bemerkt werden muß, daß der Aufschluß natürlicher Kohlen im gewöhnlichen Extraktionsapparat nicht möglich ist. Es ist stets ein Aufschließen unter Druck bei erhöhter Temperatur erforderlich.

*Inkohlung von Lignin und anderen pflanzlichen Stoffen.*

Um das Modell der künstlichen Kohlebildung noch weiter auszubauen, wurde die Inkohlung des

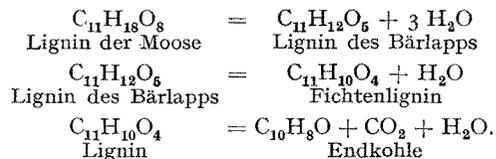
Lignins untersucht. Als Ausgangsmaterial diente Fichtenlignin, welches nach der WILLSTÄTTER-Methode durch konzentrierte Salzsäure gewonnen war. Es enthielt 64,5 % Kohlenstoff, 4,52 % Wasserstoff und 31,0 % Sauerstoff, entsprechend einer Elementarzusammensetzung von  $(C_{11}H_{10}O_4)_x$ . Dieses Material spaltete bei der Umwandlung in Endkohle Kohlensäure ab, und zwar ein  $CO_2$  auf ein  $C_{11}H_{10}O_4$ . Lösliche Stoffe konnten im Inkohlungswasser nur in ganz geringer Menge nachgewiesen werden. Bei Annahme der Formel



entsprach die gefundene feste Substanz mit einer Genauigkeit von 2 % der berechneten Menge. Die Elementaranalyse dieses festen Körpers stimmte durchaus befriedigend auf die Formel  $C_{10}H_8O$ .

Die Behandlung dieses Körpers mit Benzolalkohol führte zur Aufteilung in fast genau 50 %  $C_{20}H_{20}O_2$  und 50 %  $(C_{10}H_8O)_x$ . Die Untersuchung auf Carbonylsauerstoff ergab dieselben Resultate wie bei der Celluloseendkohle. Lignin liefert also bei der Inkohlung, ebenso wie Cellulose, die  $\alpha$ -Kohle und die  $\beta$ -Kohle mit dem Unterschiede nur, daß die Mengen der beiden Stoffe in der Ligninendkohle etwa gleich sind, während bei der Celluloseendkohle die wasserstoffreichere  $\alpha$ -Kohle vorwiegt. Auch beim Aufschluß mit Lauge ergab die aus Lignin hergestellte Endkohle die analogen Resultate wie die aus Cellulose hergestellte Endkohle. Dementsprechend konnte auch festgestellt werden, daß die beim Laugenaufschluß entstehenden Phenole, und zwar sowohl die wasserlöslichen wie die wasserunlöslichen, bei Lignin- und bei Celluloseendkohlen dieselben sind.

Die Frage tritt nun auf, wie es kommt, daß Lignin und Cellulose so außerordentlich ähnliche Inkohlungsprodukte liefern. Um diesem Problem, das vielleicht auch geeignet ist, Licht auf die Konstitution des Lignins zu werfen, näherzukommen, wurden gewisse Vorstufen des Lignins studiert, nämlich diejenigen Bestandteile niederer Pflanzen, welche bei der Verzuckerung mit Säuren nicht löslich sind. Es wurden die nicht verzuckerbaren Anteile der Moose und Schachtelhalme untersucht. Die Elementarzusammensetzung der sog. Lignine der Moose wurde mit  $(C_{11}H_{18}O_8)_x$  festgestellt, und aus diesen Stoffen wurde durch Inkohlung unter Wasserabspaltung genau dieselbe Endkohle  $C_{10}H_8O$  gewonnen, welche bei der Inkohlung des Fichtenlignins entsteht, und diese Endkohle ließ sich in derselben Weise in  $\alpha$ -Kohle und  $\beta$ -Kohle zerlegen wie die Endkohlen des Fichtenlignins und der Cellulose. Das Bärlapp-lignin ergab die Elementarzusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_5$ . Bei der Inkohlung entstanden dieselben Endkohlen wie beim Mooslignin und Fichtenlignin. Man konnte sich den Übergang der nicht verzuckerbaren Anteile der niederen Pflanzen in das Lignin und schließlich in die Endkohle dann etwa folgenmaßen vorstellen:



Bis hierhin gehen die experimentellen Daten. Es dürfte vielleicht erlaubt sein, an dieser Stelle eine Arbeitshypothese aufzustellen, die dieses Ergebnis in Zusammenhang bringt mit einer Überlegung über die Entstehung des Lignins in den Pflanzen. Die Arbeitshypothese ist die folgende:

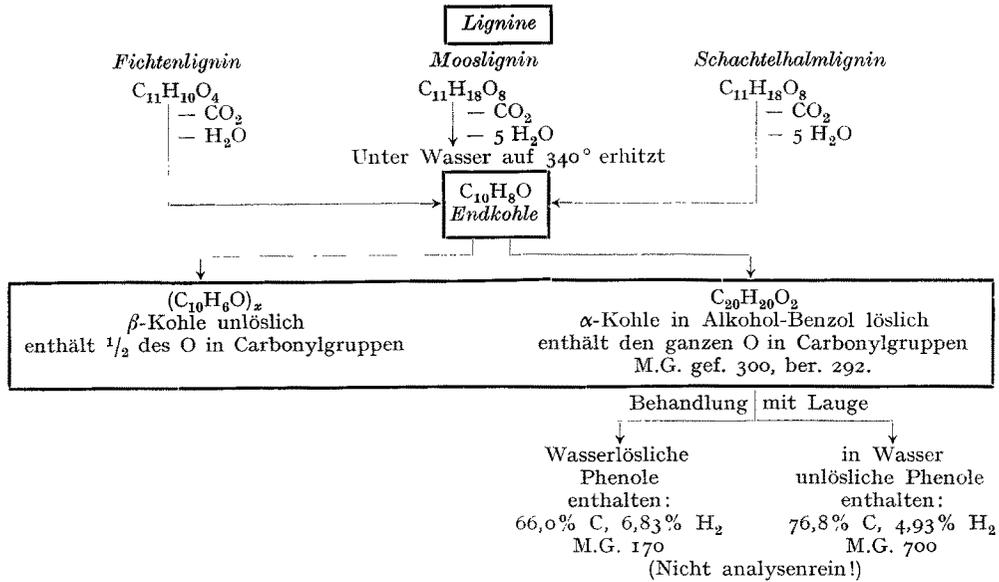
Nimmt man an, daß die Hexose der Pflanzensäfte durch geeignete Enzyme einen Sauerstoff aufnimmt, sich also in einen der Glucuronsäure nahestehenden Körper, in Oxyzucker, verwandelt, und daß dieser Oxyzucker unter Austritt eines weiteren Wassermoleküls sich mit einer unveränderten Hexose verbindet, so liegt es nicht allzu fern, die Bildung eines Stoffes  $C_{12}H_{20}O_{11}$  anzunehmen, also die Bildung eines ester- oder glucosidartigen Stoffes, wie ihn ERICH SCHMIDT in den Algen annimmt. Dieser Stoff würde durch Abspalten von ein Kohlensäure und ein Wasser in das Lignin der Moose  $C_{11}H_{18}O_8$  übergehen können. Man würde von der Hexose durch Sauerstoffaufnahme und Verbindung mit einer weiteren Hexose zu einem Glucosid kommen, das den Grundstoff des Lignins darstellt. Dieses Glucosid würde unter Kohlensäure- und Wasser-austritt sich immer mehr dem Lignin annähern, und das echte Lignin  $C_{11}H_{10}O_4$  würde unter Austritt von einer Kohlensäure und einem Wasser schließlich in die Endkohle  $C_{10}H_8O$  übergehen, in praktisch dieselbe Endkohle, welche aus der Cellulose gewonnen werden kann. Um es noch einmal zu sagen: Experimentell nachgewiesen ist der Übergang vom Lignin der Moose bis zur Kohle einerseits und von der Cellulose bis zur Kohle andererseits. Hierbei ist nachgewiesen, daß die entstehenden Stoffe identisch sind und daß einer der beiden entstehenden Stoffe ein löslicher Körper mit bestimmbarem Molekulargewicht ist, während der andere Stoff, die andere Hälfte des Produktes, ein unlöslicher Körper ist, von dem man bisher nur über die Art des in ihm enthaltenen Sauerstoffes etwas aussagen kann.

Der lösliche Stoff, die  $\alpha$ -Kohle, wird wohl derjenige sein, der zuerst einer weiteren Konstitutionsbestimmung zugänglich sein wird, wofür schon eine Reihe von Angriffspunkten vorliegen. Über den unlöslichen Körper kann man bisher aussagen, daß er sich durch Wasserstoffanlagerung in üblicher Weise fassen und behandeln läßt wie die Kohle bei ihrer Hydrierung. Hydrierung bei niedrigeren Temperaturen, wie sie bei der Kohlehydrierung üblich sind, führte bisher dazu, daß etwa 60 % dieses Stoffes benzollöslich geworden sind. Zu bemerken ist noch, daß die Inkohlung von Holz zu genau denselben Stoffen führte wie die Inkohlung von Cellulose und Lignin für sich.

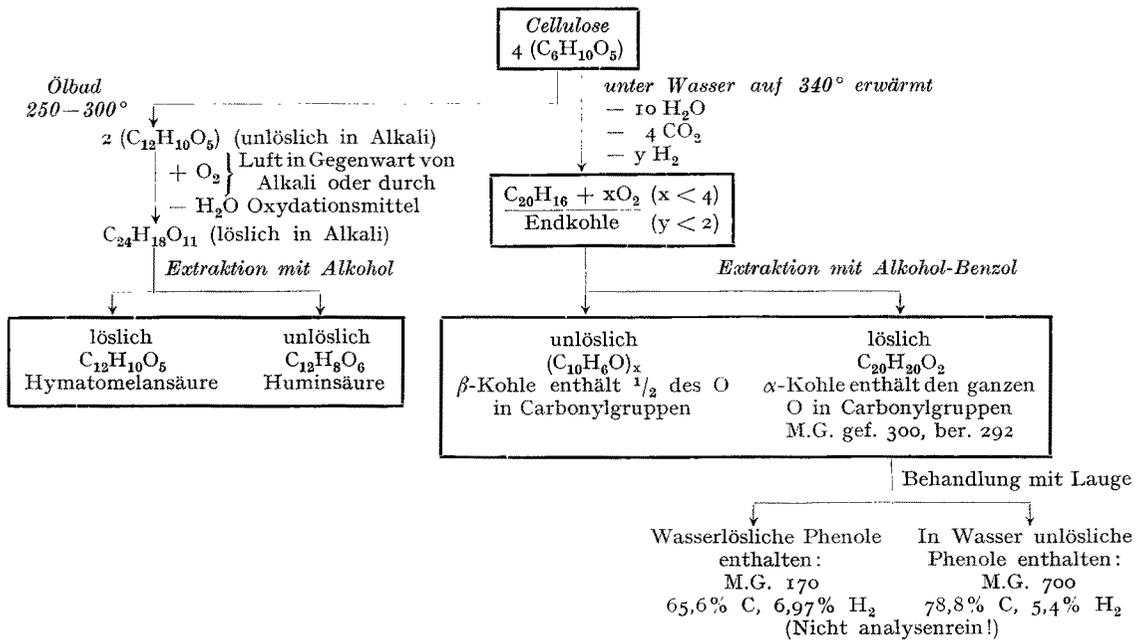
Die in Tafel A gegebene Zusammenstellung der Lignininkohlungsversuche gibt dieses Ergebnis noch einmal wieder.

In Tafel B sind die Inkohlungsversuche an Cellulose zusammengestellt, und zwar links die Versuche bei tiefen Temperaturen im Ölbad, wo der Übergang in Huminsäuren unter Inkohlung und Sauerstoffanlagerung erfolgt. Auf der rechten Seite ist die Inkohlung der Cellulose bei höheren Temperaturen unter Luftabschluß zur Endkohle

Tafel A. Zusammenstellung der Inkohlungsversuche.



Tafel B. Zusammenstellung der Inkohlungsversuche.



aufgezeichnet. Es entsteht hierbei  $\alpha$ -Kohle und  $\beta$ -Kohle bis zum Verhältnis 70 : 30, während beim Lignin  $\alpha$ -Kohle und  $\beta$ -Kohle im Verhältnis von 50 : 50 entstehen. Der Grund dafür ist einleuchtend, wenn man unsere Hypothese über das Lignin akzeptiert. Lignin entsteht aus zwei Hexosen unter Hinzutritt von einem Molekül Sauerstoff. Folglich ist beim Inkohlungsprozess auf je zwei Hexosengruppen ein Molekül Sauerstoff verfügbar, um Wasserstoff in Form von Wasser zu entfernen.

Es muß also eine etwas wasserstoffärmere Kohle aus dem Lignin entstehen wie aus der Cellulose, wenn die Cellulose unter völligem Luftabschluß inkohlt wird. In der Natur ist es natürlich durchaus möglich, daß auch aus dem Cellulosebestandteil der Pflanzen eine Endkohle entsteht, die ebenso viel oder nur wenig mehr  $\alpha$ -Kohle enthält oder, mit anderen Worten, Wasserstoff enthält wie die Endkohle aus dem Lignin, denn es ist durchaus denkbar, daß in die oberen Schichten des Torf-

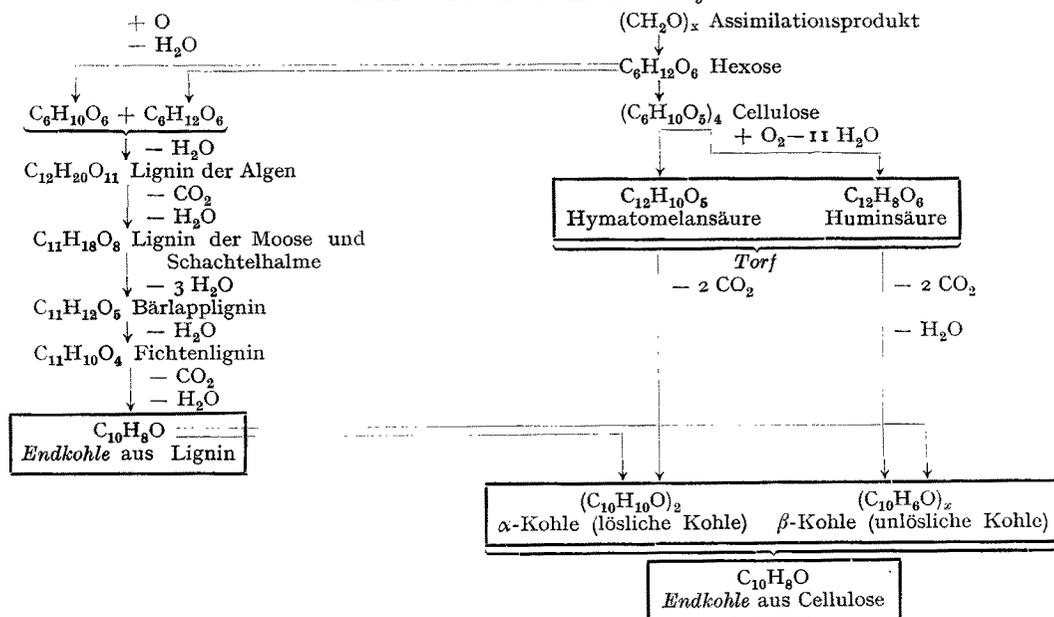
moors die erforderliche Sauerstoffmenge unter Bildung von Oxycellulose eintritt, wie es ja auch bei der Huminsäurenbildung tatsächlich der Fall sein muß.

Auf Grund der geschilderten Experimente und der vorangegangenen Überlegungen kann man sich nun ein Modell der verschiedenen Vorgänge aufbauen, die vom Assimilationsprodukt der Pflanzen bis zur Kohlebildung führen (Tafel C). Das Assimilationsprodukt geht in Hexose über. Hexose kann durch Sauerstoffaufnahme und Kohlensäure- und Wasserabspaltung in die verschiedenen Formen der Lignine übergehen und schließlich zur Endkohle inkohlt werden. Andererseits kann die Hexose oder die in dieser Betrachtungsweise vollkommen äquivalente Cellulose unter Sauerstoffeintritt und Wasserabspaltung in die Huminsäuren und

Zellinhaltsstoffen, aus Eiweiß und Fett, aus Wachsen und ähnlichen Stoffen, vermischt ist, so daß das Bild, das man sich auf Grund analytischer Arbeiten machen konnte, außerordentlich leicht getrübt wird. Dazu kommen die durch die Lagerungs- und Druckverhältnisse wahrscheinlich innerhalb der Kohlesubstanz hervorgerufenen Polymerisationserscheinungen, die zu weiteren Komplikationen führen. Auch die Aschesubstanzen und Beimengungen tierischer Substanz können wesentliche Schwierigkeiten für die Aufklärung auf analytischem Wege bieten.

Die Methode der Überlegung und Forschung, die wir benutzen, scheint uns die logischere und

Tafel C. Modell der Kohlenbildung.



Hymatomelansäure übergeführt werden, welche den Hauptbestandteil des Torfes bilden. Die Inkohlung der Hymatomelansäure würde dann zur  $\alpha$ -Kohle führen, während die Inkohlung der Huminsäure die  $\beta$ -Kohle liefern könnte, deren Mischung dieselbe Endkohle ergibt, wie sie aus dem Lignin entstehen muß.

Die Forschungsmethode, die wir anwenden, um der Konstitution der Kohle und damit ihrer chemischen Anwendung näherzukommen, mag vielleicht etwas ungewöhnlich erscheinen; denn wir untersuchen in erster Linie nicht den Naturstoff selbst mit analytischen oder anderen organisch-chemischen Methoden, um auf diese Weise zur Aufklärung seiner Bestandteile zu kommen. Uns scheint dieser direkte und übliche Weg bei der Kohle außerordentlich schwierig zu sein, weil die Kohle in den verschiedenen Stadien der Inkohlung mit anderen Substanzen, die nicht aus den Grundstoffen der Pflanzen entstanden sind, sondern aus

praktischere zu sein. Wir gehen von analytisch scharf erfaßbaren Stoffen aus, lassen Kohle aus diesen Stoffen entstehen, studieren auf dem Umwandlungswege entstehende Stoffe und die physikalischen Bedingungen ihres Auftretens und vergleichen schließlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entstandenen Kohle mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der natürlichen Kohle. Wenn die Analogie der künstlichen und der natürlichen Kohle festgestellt ist, können dann die Erfahrungen, die wir an den künstlichen Kohlen leichter haben gewinnen können, auf die natürlichen Kohlen übertragen werden, und je tiefer unsere Kenntnis der künstlichen Kohlen und die Beherrschung ihres Herstellungsweges dringt, desto näher kommen wir der Kenntnis der natürlichen Kohlen und der Aufklärung der chemischen Verbindungen, aus denen diese Kohlen aufgebaut sind.