

# Berg- und Hüttenwesen.

Redigiert von

Dr. Ludwig Haberer, k. k. Senatspräsident i. R., Wien,

Gustav Kroupa,

k. k. Bergbau in Brixlegg,

Franz Kieslinger,

k. k. Oberbergverwalter in Wien.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Karl Ballng, k. k. Bergbau, Oberbergverwalter der Dux-Bodenbacher Eisenbahn i. R. in Prag; Eduard Doležal, o. ö. Professor an der technischen Hochschule in Wien; Eduard Donath, Professor an der technischen Hochschule in Brünn; Carl R. v. Ernst, k. k. Hof- und Kommerzialrat in Wien; Willibald Foltz, k. k. Kommerzialrat und Direktor der k. k. Bergwerks-Prod.-Verschl.-Direktion in Wien; Karl Habermann, k. k. o. ö. Professor der Montanistischen Hochschule in Leoben; Hans Höfer, k. k. Hofrat und o. ö. Professor der Montanistischen Hochschule in Leoben; Josef Hörhager, Hüttenverwalter in Turrach, Adalbert Káš, k. k. o. ö. Professor der Montanistischen Hochschule in Příbram; Johann Mayer, k. k. Bergbau und Zentralinspektor der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn; Franz Poach, Hofrat, Vorstand des Montandepartements für Bosnien und die Herzegowina in Wien; Dr. Karl A. Redlich, a. o. Professor der Montanistischen Hochschule in Leoben; Karl von Webern, k. k. Sektionschef im k. k. Ackerbaumministerium und Viktor Wolff, kais. Rat, k. k. Kommerzialrat in Wien.

**Verlag der Manzschon k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, I., Kohlmarkt 20.**

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark mit Textillustrationen und artistischen Beilagen. **Pränumerationspreis:** jährlich für Österreich-Ungarn K 28,—, für Deutschland M 25,—. Reklamationen, wenn unversiegelt portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

**INHALT:** Die fossilen Kohlen. — Über sulfatisierende Röstung der sulfidischen Erze. (Zweite Mitteilung.) — Eine einfache Form einer rotierenden Kathode für die elektrochemische Analyse von F. M. Perkin. — Ungarns Berg- und Hüttenwesen 1905. (Schluss.) — Erteilte österreichische Patente. — Notizen. — Literatur. — Amtliches. — Ankündigungen.

## Die fossilen Kohlen.

Vortrag gehalten im oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker, am 8. Dezember 1905.

Von Prof. Ed. Donath, Brünn.\*)

Außer der prozentischen Elementarzusammensetzung einer sehr großen Anzahl von Braunkohlen- und Steinkohlenarten besitzen wir bis jetzt keine näheren Kenntnisse über die chemische Natur dieser äußerst wichtigen Naturprodukte:<sup>1)</sup> ja, es ist bisher noch nicht einmal entschieden, ob diese zwei Arten der fossilen Kohle nur verschiedene Stadien der Umwandlungs- bzw. Verkohlungsprodukte pflanzlicher Materialien darstellen.<sup>2)</sup> Da die Vergleichung der prozentischen Elementarzusammensetzung von Torf, Braunkohlen verschiedenen Alters, der Steinkohlen und des Anthracits eine zunehmende Steigerung des Kohlenstoffgehalts und gleichzeitige Abnahme von Sauerstoff und Wasserstoff zeigte, so hielt man alle die genannten Körper für eine gewissermaßen zusammenhängende Reihe, die

\*) Unser geschätzter Mitarbeiter, Herr Prof. Ed. Donath, hat uns einen Separatabdruck dieses Vortrages aus der „Zeitschr. f. angewandte Chemie“, Jahrg. 1906, zur Verfügbung in unserer Zeitschrift gütigst zur Verfügung gestellt.

<sup>1)</sup> Bezüglich gründlicherer Orientierung über den bisherigen Stand unserer Kenntnisse über fossile Kohlen in chemischer Richtung sei selbstverständlich zunächst auf das grundlegende Werk von Prof. Dr. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, sowie auf Mucks Steinkohlenchemie, die allerdings schon 1890 erschienen ist, hingewiesen.

<sup>2)</sup> Ein Teil des hier Vorliegenden findet sich bereits in der „Chem.-Ztg.“ 1904 abgedruckt, u. zw. in Nr. 16: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von Ed. Donath und Fr. Bräunlich, und Nr. 80: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von Ed. Donath und Fr. Bräunlich, und: Zur Entstehung der fossilen Kohlen von Ed. Donath.

den verschieden weit gediehenen Stadien des Verkohlungsprozesses entspricht, gemäß den verschiedenen geologischen Epochen, denen die genannten Körper angehören.

Die Geologen sind wohl auch der Mehrzahl nach der Anschauung, dass Braun- und Steinkohlen doch nur verschiedene Stadien eines und desselben Prozesses sind, und ich möchte als Beleg hierfür unter den vielen, von geologischer Seite ausgesprochenen Anschauungen nur diejenige anführen, welche in dem weitverbreiteten geologischen Lehrbuche von Hermann Credner (8. Aufl. 1897) ausgesprochen ist, weil sie im gleichen Sinne auch in vielen anderen geologischen Lehrbüchern<sup>3)</sup> und Abhandlungen zum Ausdruck gebracht wird. Credner sagt auf S. 275 des genannten Werkes in dem Kapitel, das über Aufspeicherung des Kohlenstoffes durch pflanzliche Tätigkeit und über den Verkohlungsprozess im allgemeinen handelt: „Sein Ziel erreicht dieser erst, wenn Anthracit und Graphit hervorgebracht sind: in diesen seinen Endprodukten liegt der Kohlenstoff brach und gefesselt in der Erde, bis ihn der Mensch, für seine Zwecke benützend, zu Kohlensäure verbrennt und ihn so

<sup>3)</sup> Dieselben Anschauungen werden auch häufig in hüttenmännischen Kreisen geteilt, die ja den fossilen Brennstoffen eine besondere Aufmerksamkeit widmen und Braun- und Steinkohle als nur dem geologischen Zeitalter nach verschiedene Stadien des Verkohlungsprozesses ansehen. Siehe z. B. Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde, 1890, 146.

der Atmosphäre wiedergibt, von wo aus er seinen Kreislauf von neuem beginnt. Die Länge der geologischen Zeiträume ist somit der Hauptfaktor bei der fortschreitenden Entwicklung der Kohlegesteine, so dass deren Kohlenstoffreichtum in demselben Maße zunimmt, je älter sie sind. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind einzelne Stadien des besprochenen Verkohlungsprozesses der Pflanzenmasse, Anthracit und Graphit die Endprodukte desselben.“ Wenn lokale Verhältnisse den Verkohlungsprozess bei der Braunkohle beschleunigen, so kann nach den Anschauungen vieler Geologen diese sich in Steinkohle und Anthracit bzw. in Koks umwandeln. So sagt Credner S. 293 desselben Werkes: „Sowohl Basalt, Trachyt und Phonolith, wie Melaphyr, Diabas und Porphyr haben an einer großen Anzahl von Punkten Veranlassung zur Verkohlung, d. h. zur Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle und Anthracit und von Steinkohle in Anthracit und graphitische Substanz gegeben.“ Credner führt weiter eine Reihe spezieller Fälle als Belege für diese Anschauung an. Etwas abweichend spricht sich in dieser Richtung Justus Roth S. 645 seiner „Allgemeinen und chemischen Geologie“ aus: „Die im Tertiär vorkommenden, aus mehr oder weniger veränderten Pflanzenstoffen bestehenden fossilen Brennstoffe heißen Braunkohle. Dieser Begriff ist daher ein geologischer, nicht ein auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften gegründeter; in älteren Formationen auftretende fossile Brennstoffe können dieselben Eigenschaften wie die Braunkohle besitzen, wie denn ferner manche diluviale Torfe („Schieferkohle“) und manche Steinkohlen ganz analoges Verhalten gegen Kalilauge und konzentrierte Salpetersäure zeigen wie die Braunkohle; ebensowenig liefern die Produkte der trockenen Destillation oder die chemische Zusammensetzung (Analysen) entscheidende Kennzeichen, wenn auch die Braunkohle in der Regel reicher an Wasserstoff und Sauerstoff, ärmer an Kohlenstoff ist, als die Kohlen der älteren Formation“.

Nach Roth ist also zwar nicht mehr die Länge der geologischen Zeiträume der Hauptfaktor für den Charakter der Kohlegesteine; er will aber auch nicht bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften als maßgebend für die Differenzierung der fossilen Kohlen gelten lassen.

In ähnlichem Sinne spricht sich dann Prof. Dr. K. Schumann in seinem Lehrbuche der systematischen Botanik, Phytopaläontologie und Phytogeographie, S. 557, aus, als er die Entstehung der Kohlenlager bespricht: „Man hat früher gewöhnlich geglaubt, dass die Steinkohle ihre besondere physikalische Eigentümlichkeit erst durch das hohe Alter gewonnen hätte, und hat dann folgerichtig beschlossen, dass aus unserer rezenten Kohle, dem Torfe, im Laufe der Jahre Braunkohle wurde, aus dieser aber endlich Steinkohle, so wie sich die letztere in Anthracit und endlich in Graphit verwandeln musste. Zu einer derartigen Annahme liegt aber kein Grund vor; im Gegenteil haben wir einen sehr klaren Beweis, dass die Steinkohle von Anfang an

als solche gebildet worden ist. Unter den Konglomeraten, nämlich den oberen Carbonschichten, finden sich zuweilen auch Kohlentrümmern eingebettet, und die zeigen, obschon sie ganz anderen Bedingungen ausgesetzt gewesen sind als die Flöze, doch stets die charakteristische Natur der Flözkohle. Außerdem spricht der Umstand gegen eine solche allmähliche Metamorphose, dass es ältere Kohlen aus der mesozoischen Zeit gibt, die physikalisch den Braunkohlen gleichen, und wiederum ganz junge Kohlen, welche gewissen Steinkohlen täuschend ähnlich sehen. Welche Faktoren aber mitwirken, um den Kohlen ihre eigentümliche Natur aufzuprägen, wissen wir nicht“. Von einem anderen Standpunkte spricht sich J. F. Hoffmann („Z. f. ang. Ch.“, 15, 825. 1902) gegen diese „Umwandlungstheorie“ aus. Er sagt in einer längeren Abhandlung zur Theorie der Steinkohlenbildung: „Wenn wir die Reihe Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit betrachten und zunächst einmal ihre Bildung unter gleichen Verhältnissen voraussetzen wollen, dann müsste, falls die Zeit für ihre Entstehung maßgebend ist, der Torf am wenigsten, der Anthracit dagegen am meisten Asche haben, weil doch nicht nur der Wasserstoff in den organischen Resten, sondern auch Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen entweicht. Man findet aber gerade umgekehrt in der Regel weniger Asche, je mehr sich das Material dem Anthracit nähert, während doch schon die völlige Gleichheit der Aschenmenge die obige Annahme von der Wirkung der Zeit unhaltbar machen müsste.“<sup>4)</sup>

Trotzdem hat die „Umwandlungstheorie“ bis heute fast ausschließlich Geltung. Ein hervorragender österreichischer Geologe sagt 1901 in einer Abhandlung über die Wärmeverhältnisse in kohlenführendem Gebirge (H. Höfer, „Österr. Z. f. Berg- und Hüttenw.“, 1901, 249 ff.): „Dass sich die Zellulose in Torf, Braunkohle und durch die Schwarzkohle in Anthracit umwandle, erkannte bereits 1778 Baron Beroldingen, der Domherr von Hildesheim. Und nun wird diese Metamorphose und ihr Verlauf ebenso wie der pflanzliche Ursprung der Kohlen allgemein als eine Wahrheit angenommen. Er macht weiter darauf aufmerksam, dass die relativ hohe Eigenwärme der Braunkohlenflöze zurückzuführen sei auf den fortschreitenden „Kohlungsprozess“ der Braunkohlen, wobei vorzugsweise Kohlendioxyd, Wasser und Methan entstehen, deren Bildung aber eine Wärmequelle sei. Diese Anschauung ist ganz zutreffend, und ebenso sind numerisch die Resultate der Berechnungen richtig, welche zwei Chemiker, anknüpfend an diese Erörterungen, anstellten, um die Wärmemengen zu berechnen, welche beim Übergang einer Substanz von der mittleren prozentischen Zusammensetzung einer Braunkohle in die von der mittleren Zusammensetzung einer Steinkohle bzw. Steinkohle selbst entstehen. Dass jedoch, wie bei

<sup>4)</sup> Gegen diese Anschauung wurde mir von kompetenter geologischer Seite der Einwand gemacht, dass inzwischen eine Weglösung eines beträchtlichen Teiles der ursprünglichen Mineralsubstanzen durch kohlenensäurereiche Wässer stattgefunden hat.

diesem Anlasse ausgesprochen wurde, durch einen noch so weit gediehenen Kohlungsprozess aus einer Braunkohle eine Steinkohle entstehe, also eine Kohle, welche bei der trockenen Destillation reichliche Mengen von Ammoniak, Schwefelverbindungen, Benzol, Naphthalin, Anthracen u. s. w.<sup>5)</sup> gibt, wurde damit nicht bewiesen.

Sehr treffend vergleicht Witt diesen „Kohlungsprozess“ als innere Verbrennung (Prometheus 1905, 622), welche neben der „trockenen Destillation“ einherläuft. Witt stellt hierbei weitere geologisch sehr interessante Beobachtungen an, indem er darauf hinweist, dass das in der Erdkruste vorkommende Wasser durchaus nicht bloß als Sickerwasser zu betrachten ist, das von oben in die größeren Tiefen eingedrungen ist, sondern dass es auch durch die innere Verbrennung im Kohlenflöz (oder in mit organischer Substanz durchsetzten Sedimentgesteinen) entstanden ist, und E. Sueß hat darauf hingewiesen, (siehe Witts Bemerkungen a. a. O., S. 623), dass es Wasser mit höheren Temperaturen gibt, welche im Innern der Erde selbst durch direkte Verbrennungsprozesse, Überführung von Wasserstoff in Wasser u. s. w. entstehen.

Dem Chemiker selbst und insbesondere dem technischen Chemiker hat sich, wie ich glaube, jedoch stets die Überzeugung aufgedrängt, dass Braunkohle und Steinkohle etwas stofflich Verschiedenes sind und waren, denn die Produkte der trockenen Destillation der ältesten Braunkohlen sind stets doch anders beschaffen, wie die irgend einer Steinkohle. Meine Bemühungen, die ursprüngliche Verschiedenheit von Braun- und Steinkohle wissenschaftlich besser festzustellen, nahm ich wieder auf, als es mir gelang, neben dem nicht immer sehr charakteristischen verschiedenen Verhalten der beiden fossilen Kohlen gegen heiße Kalilauge, noch einen chemisch viel prägnanteren Unterschied derselben in dem Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zu finden. Im Jahre 1903 („Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1903, 310) fand ich gemeinschaftlich mit H. Ditz, dass dieses Verhalten geeignet sei, um noch 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Braunkohle in einem pulverigen Gemisch mit Steinkohle sicher nachzuweisen. Später habe ich mit Fr. Bräunlich diese Reaktion genauer untersucht und darüber bereits, wie früher näher angegeben wurde, berichtet.

Auf Braunkohlen verschiedenen Alters wirkt so verdünnte Salpetersäure immer mehr oder minder heftig ein. Die Reaktion beginnt am Wasserbade schon bei etwa 70<sup>0</sup> mit der reichlichen Entwicklung gasiger Körper, wird bei weiterem Erhitzen immer lebhafter, führt aus starker Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches häufig bis zur Siedetemperatur unter starkem Aufschäumen der ganzen Masse, das auch ohne nunmehrige äußere Wärmezufuhr bei Verarbeitung größerer Mengen Braunkohle mitunter stundenlang anhält. Bei dieser Einwirkung entstehen bei Braunkohle sehr charakteristische Reak-

<sup>5)</sup> In gewissen Mengen finden sich ja auch in den Braunkohlentereen Benzol und Phenole und andere Derivate der aromatischen Reihe; allein auch im Holzteer finden sich letztere, da ja das Lignin Körper der aromatischen Gruppe enthält, und andererseits enthält ja auch das Holz geringe Mengen von Albuminsubstanzen, die das Material der Bildung von Pyridinbasen und Schwefelverbindungen sind.

tionsprodukte: entweichende, gasförmige, wie Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Stickstoffsauerstoffverbindungen, sowie Stickstoff selbst (letzterer bis zu 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der entweichenden Gase) und in der Flüssigkeit gelöst bleibende, wie Ameisensäure, Essigsäure und höhere homologe Fettsäuren, in reichlicher Menge Ammoniak und Oxalsäure, sowie schließlich die Flüssigkeit intensiv rotfärbende Substanz<sup>6)</sup>, durch welche sie die Farbe einer gesättigten Kaliumbichromatlösung erhält.

In der oben beschriebenen Weise wurden von Fr. Bräunlich und mir zuerst verschiedene lignitische Braunkohlen aus Mähren, eine Pechkohle aus Salesl und Braunkohlen der Brucher Werke in Böhmen untersucht. Dann haben wir einen sog. „Braunkohlenanthracit“ aus dem Pluto-Schachte der Brucher Werke, der durch Kontaktmetamorphose aus der Braunkohle infolge eines Phonolitdurchbruchs entstanden ist, in derselben Weise behandelt und hierbei ein ganz ähnliches Verhalten wie bei den unveränderten Braunkohlen festgestellt<sup>7)</sup>. Ganz ähnlich verhält sich sog. Schwarzkohle und Anthracit aus dem niederhessischen Tertiär bei Kassel, die aus dem schon alten sog. „Steinkohlenbergwerk“ auf dem Meißner stammt. Das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zeigte jedoch deutlich den Charakter derselben als Braunkohle, und noch bei anderen Kohlenarten zweifelhafter Natur hat sich dieses Verhalten als entscheidend für die Feststellung ihres Charakters erwiesen.

Auch eine mittelbar durch einen Grubenbrand deutlich, aber doch nicht stark veränderte Braunkohle zeigte, wenn auch in schwächerem Grade, dasselbe charakteristische Verhalten. Holzkohle, durch Retortendestillation zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist und Essigsäure gewonnen, erwies sich ebenfalls durch verdünnte Salpetersäure unter Bildung der gleichen Reaktionsprodukte sehr leicht zersetzbar.

Dagegen wurde durch Meilerverkohlung erzeugte Schwarzkohle, die voraussichtlich hohen Temperaturen ausgesetzt war, durch verdünnte Salpetersäure in der angegebenen Weise nicht angegriffen. Die untersuchten Braunkohlensorten zeigten demnach alle qualitativ ein gleiches Verhalten, nur die Intensität der Reaktion und die Mengen der dabei auftretenden rot- und braunfärbenden Substanzen waren verschieden. Wurde gepulverte Steinkohle — wir haben zunächst österreichische, besonders mährische und schlesische, sowie einige preußisch-

<sup>6)</sup> Die nähere Untersuchung der die rote Färbung der Lösung verursachenden Substanzen, sowie des unangegriffenen Rückstandes nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure habe ich gemeinschaftlich mit R. Stern fortgesetzt; ebenso wurde, nachdem inzwischen eine dieses Gebiet berührende Abhandlung von Ph. Malkomesius und R. Albert (J. prakt. Chem., Neue Folge 70, 509 [1904]): Studien über Humussäuren, erschienen war, vergleichsweise auch die Einwirkung so verdünnter Salpetersäure auf Humussäuren untersucht, und wird darüber teils von R. Stern allein, teils gemeinschaftlich berichtet werden.

<sup>7)</sup> Dieser Fall von Kontaktmetamorphose wird von geologischer Seite als besonders bezeichnend für die Umwandelbarkeit der Braunkohle in Steinkohle angeführt.

schlesische Kohlen, weiter böhmische Steinkohle zu den Versuchen verwendet — in gleicher Weise mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so zeigte diese ein wesentlich anderes Verhalten. Bei Wasserbadtemperatur erfolgte überhaupt keine Einwirkung der verdünnten Salpetersäure, und erst beim stärkeren Erhitzen auf dem Sandbade wurde die schwache Bildung nitroser Dämpfe, sowie die Bildung von Kohlensäure festgestellt, ohne dass jedoch nur in einem einzigen Falle die anderen Produkte beobachtet und nachgewiesen werden konnten. Reine Zellulose (aus Filtrierpapier) sowie Sulfitzellulose wirkte nicht auf die verdünnte Salpetersäure in der beschriebenen Weise ein, ebenso nicht die aus Zellulose durch langsames Verkohlen im bedeckten Tiegel erhaltene Kohle. Weiches Fichtenholz reagierte mit verdünnter Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur sehr schwach in der beschriebenen charakteristischen Weise, insbesondere waren die angeführten flüchtigen Produkte nicht nachweisbar, obschon die Flüssigkeit und insbesondere das Holz selbst sich dunkelgelb bis orange gelb färbten.

Hartes Buchenholz<sup>8)</sup> dagegen verhielt sich gegen verdünnte Salpetersäure deutlich so wie die Braunkohle, obzwar auch hier die Einwirkung nicht so stürmisch erfolgte. Torfe aus Obersteiermark<sup>9)</sup> verhalten sich gegen verdünnte Salpetersäure ebenfalls ähnlich wie Braunkohle; je weiter der Verkohlungsprozess fortgeschritten ist, desto intensiver scheint die Wechselwirkung zu sein. Mit Berücksichtigung dieser Umstände und der Tatsache, dass auch schwächer gebrannte (Retorten-)Holzkohle auf verdünnte Salpetersäure in gleicher Weise einwirkt, wie Braunkohle, ist wohl die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass es die bei dem Werdeprozesse der Braunkohle entstandenen Abbauprodukte des Lignins sind, die dieses beschriebene und charakteristische Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure vereinfachen. Das Lignin<sup>10)</sup>, dieser integrierende Bestandteil des Holzes, stellt nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse eine Reihe von Substanzen dar, von denen eine oder auch mehrere der aromatischen Gruppe angehören.<sup>11)</sup>

<sup>8)</sup> Zu meinem Bedauern bin ich erst jetzt zur Kenntnis einer wichtigen Abhandlung von C. F. Cross und E. J. Bevan: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern (Berl. Berichte 24, 17:2. 1891) gekommen. In derselben wird u. a. auch über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Jute berichtet (5 bis 10%ige Salpetersäure bei 50 bis 60° und werden ganz ähnliche Beobachtungen mitgeteilt hinsichtlich der gebildeten Produkte, wie wir sie bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Braunkohle (ein Jahr vorher) gemacht haben.

<sup>9)</sup> In den von uns diesbezüglich untersuchten Torfen der Admonter Werke in Obersteiermark waren deutlich noch Fragmente von holzigen Zweigen wahrzunehmen; es dürfte jedenfalls ja Torfe geben, die aus lignitfreien Pflanzen entstanden sind.

<sup>10)</sup> Vergleiche darüber in Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs: Chemische Charakteristik des Holzes von Prof. Dr. Zeisel, dann Tollens, Handbuch der Kohlehydrate, II. Bd. und A. Ihl, „Chem.-Ztg.“ 15, 201. 1881.

<sup>11)</sup> Czapek hat eine sehr vollständige und kritische Zusammenstellung der Lignitreaktionen des Holzes geliefert.

Diese Abbauprodukte des Lignins äußerten demnach ihre Wirkung gegen verdünnte Salpetersäure noch in der nicht allzu hohen Temperatur ausgesetzt gewesenen Holzkohle, und sogar in dem sog. Braunkohlenanthrazit aus dem Pluto-Schachte der Brucher Kohlenwerke (der durch Kontaktmetamorphose aus der Braunkohle infolge eines Phonolitdurchbruches entstanden ist). Dagegen waren sie in der Meiler-Schwarzkohle schon so weit abgebaut, dass sie auf verdünnte Salpetersäure nicht in der angegebenen Weise reagierten. Obzwar in neuerer Zeit (siehe Hoffmann a. a. O.), entgegen den bisher allgemein geltenden Anschauungen, auch höhere Temperaturen bei der Steinkohlenbildung wirkend angenommen werden, so wird man doch als die Ursache der Nichteinwirkung der Steinkohle auf verdünnte Salpetersäure (in der für Braunkohle charakteristischen Weise) nicht ihren zu weit gelangten Abbau (wie bei der Schwarzholzkohle) ansehen können, da ja bekanntlich die Steinkohle immer, im Gegensatz zu der letztgenannten, in hohem Grade noch entgasungsfähig ist. Auf keinen Fall ist die Steinkohle stärker abgebaut bzw. entgast als die erwähnte Retortenholzkohle und der sog. Braunkohlenanthrazit. Da sie sich dennoch gegen verdünnte Salpetersäure anders verhält als diese, so lässt dies nur schließen, dass sie nicht diejenigen Bestandteile bzw. deren Abbaurückstände enthält, die im Holze, in der Braunkohle, in der (durch höhere Temperaturen) metamorphosierten Braunkohle, in der Retortenholzkohle so charakteristisch gegen verdünnte Salpetersäure sich verhalten. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten, die ergeben, dass Umwandlungsprodukte des Lignins noch in alten Braunkohlen nachweisbar sind, sind die von R. Benedikt und M. Bamberger („Wiener Monatshefte“ 11, 262. 1890) beobachteten Tatsachen hinsichtlich der Methylzahlen der Zellulose und des Holzes. Sie fanden mittels der Zeiselschen Methoxylbestimmungsmethode (siehe Bemerkung am Schlusse), dass Zellulose keine, wohl aber die Hölzer bedeutende Methylzahlen geben, dass also der Methylgehalt nur dem Lignin zuzuschreiben ist. Lignin und eigentliche Braunkohle zeigten nun verschiedene Methylzahlen, Steinkohlen jedoch nicht. Nachdem Methan, dessen Bildung die Existenz von Methylgruppen annehmen lässt, bei der Steinkohlenbildung entsteht, ist es immerhin möglich, dass die Entmethylierung bei der Steinkohle schon infolge verschiedener Ursachen vollendet ist, und man deshalb keine Methylzahl mehr erhält. Andererseits muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass selbst bei der durch höhere Temperaturen zu Schwarzkohlen metamorphosierten Braunkohlen mit verdünnter Salpetersäure noch die für Ligninabbauprodukte charakteristische Reaktion eintritt.

(Fortsetzung folgt.)

„Z. physiol. Chem.“ 39, 141. 1899. Er selbst hat aus der Holzsubstanz einen aromatischen Aldehyd, das Hadromal, dargestellt. In seinem ausgezeichneten zweibändigen Werk: Biochemie der Pflanzen, Verlag von Gustav Fischer in Jena, 1905, ist die Chemie des Lignins am eingehendsten erörtert.

## Die fossilen Kohlen.

Vortrag gehalten im oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker, am 8. Dezember 1905.

Von Prof. Ed. Donath, Brünn.

(Fortsetzung von S. 94.)

Während man in den geologischen Lehrbüchern wohl fast immer nur von den die Steinkohle liefernden Pflanzen früherer geologischer Epochen spricht, hat sich, wie ich glaube, den Chemikern stets doch die Anschauung aufgedrängt, dass das Urmaterial derselben zu nicht unbeträchtlichen Teilen tierischer Natur, also sehr proteinreich war. So spricht G. Kraemer, der hervorragende Forscher speziell auch auf dem Gebiete der Chemie des Steinkohlenteers, in einem Vortrag, gehalten in der zweiten Plenarsitzung des V. Intern. Congr. f. angewandte Chemie („Chem. Industrie“ 1903, 302) von der Steinkohle als „einem bei niedriger Temperatur entstandenen kohlenstoffreichen Abbauprodukt pflanzlicher und tierischer Zellulose und Reservestoffe“. An anderer Stelle dort spricht er von den Steinkohlenflözen als einem großen Leichenfeld, auf dem ein gütiges Geschick Milliarden und abermals Milliarden von Individuen des Tier- und Pflanzenreichs eingesargt hat, zur späteren Wiederauf-erstehung. Auch in neueren geologischen Publikationen findet man jedoch schon Hinweise auf die Beteiligung tierischen Materials an der Steinkohlenbildung. So sprach W. Ziska auf der Naturforscherversammlung 1901 in Hamburg („Chem.-Ztg.“, 25, 1871. 1901) über die Entstehung der Steinkohlen, die nach ihm aus dem Pflanzen- und Tierdetritus der Flussdelta entstanden sind, und Prof. Potonié führte in einem Vortrage über die Entstehung des Petroleums und der Steinkohle auf dem Internationalen Kongress in Lüttich 1905 (als Broschüre bei Gebr. Bornträger, Berlin SW. 11, erschienen) aus, das Material für die beiden wären Ablagerungen in toten Gewässern, die die Überbleibsel der im Wasser lebenden Organismen und ihrer Exkremente darstellen, und welche den Faulschlamm, Sapropel bilden, welcher dann durch Thon- und Sandsedimentierung die Sapropelgesteine gibt.<sup>12)</sup> Kannelkohle sowie Sapropelgesteine geben fast dasselbe mikroskopische Bild wie Sapropel, nämlich

<sup>12)</sup> Von Interesse und Wichtigkeit sind die Bemerkungen von A. F. Stahl („Chem. Ztg.“ 29, 665. 1905; 30, 18. 1906) zu der Theorie Potoniés über die Entstehung des Erdöls und der Steinkohle. Beide sind nach ihm in vielfach analoger Weise entstanden. Bei der Erdölbildung aus tierischen Stoffen ist immer auch die Beimengung von Pflanzenstoffen vorauszusetzen, ebenso für die Formation der Kohlen neben den angesammelten Pflanzenstoffen die Anwesenheit von tierischen Substanzen. Stahl tritt jedoch den Anschauungen Potoniés in mancher Hinsicht entgegen und spricht sich auch gegen die Annahme von Destillationsprozessen und Temperaturen von mehr als 300° bei der Erdölbildung aus. Obzwar Stahl die anorganische Theorie der Erdölbildung von Mendelejew aus geologischen Gründen für unhaltbar erscheint, ist er doch der Anschauung, dass bei der Erdöl- und Steinkohlenbildung analoge chemische Prozesse, wie sie Mendelejew annimmt, durch Wechselwirkung von Eisen, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff sich abspielen.

Algen, kleine Wassertiere, auch Fischreste u. s. w., nur anderen Arten angehörend. (S. 30 der erwähnten Broschüre.)

Dass das Urmaterial der Steinkohle zum nicht unbeträchtlichen Teile animalischer Natur war, hat jedoch zuerst ganz bestimmt in letzter Zeit Dr. Bertelsmann in seiner vorzüglichen Monographie: Der Stickstoff der Steinkohle (in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. B. Ahrens) ausgesprochen. Er weist auf die großen Schwankungen des Stickstoffgehalts der Steinkohlen nach verschiedenen Richtungen hin. Denn nicht allein innerhalb der Kohlen ganzer Bezirke oder Altersklassen findet man diese großen Abweichungen, dieselben treten oft fast in der gleichen Ausdehnung in den verschiedenen Partien einzelner Kohlenfelder, Flöze, sogar in den Kohlen einzelner Querschläge auf. Also selbst ganz nahe beieinander liegende Kohlenpartien zeigen Abweichungen des Stickstoffgehalts bis zu  $\frac{1}{5}$  der Gesamtmenge desselben und beweisen, dass diese Schwankungen diejenigen der anderen in der Kohle vorkommenden Elemente meist weit über-ragen.

Im allgemeinen kann man jedoch sagen, dass der Stickstoffgehalt mit dem Alter der Kohle steigt und in den Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens und Englands das Maximum von 1,75 bis 2%, selten darüber erreicht. Bertelsmann sagt dann weiter: „Darf man aus der Zusammensetzung unserer jetzigen Hölzer auf diejenige der Hölzer älterer Erdperioden schließen, so findet man, dass der Stickstoff der Steinkohle unmöglich allein von diesen stammen kann, dazu ist seine Menge in den Hölzern viel zu gering“, und er schließt seine diesbezüglichen Betrachtungen über die Quelle des Stickstoffs der Steinkohle mit den Sätzen ab: „Man darf als Ursprungssubstanz für die Hauptmenge desselben mit großer Wahrscheinlichkeit die animalischen Reste bezeichnen, welche fraglos in großer Menge den vegetabilischen beigemischt waren. Dies gibt auch die ungezwungenste Erklärung ab für die großen Schwankungen, welche der Stickstoffgehalt selbst nahe beieinander liegender Kohlenpartien aufweist. Dass Kohle mit den prägnantesten Eigenschaften der Steinkohle aus tierischer Substanz allein entstehen könne, dafür spricht eine Beobachtung von v. Gümbels (Mucks Steinkohlenchemie II, 55, Aufl. 1891). Von Gümbel bezeichnet eine aus tierischen Stoffen entstandene Kohle als „Zoocarbit“. Dieselbe ist glänzend schwarz, würfelig brechend, umschließt zahlreiche Fischschuppen und ganze Fischreste, erscheint aber im übrigen dicht und scheinbar texturlos. Dass viele charakteristische Eigenschaften der Steinkohle auf die Anteilnahme animalischen, also proteinreichen Materials an ihrer Bildung zurückzuführen sind, dafür glaube ich in folgendem weitere bestätigende Momente

gefunden zu haben. Schon 1902<sup>13)</sup> habe ich mich mit der charakteristischen Erscheinung des Backens beschäftigt, welche viele Steinkohlen, im Gegensatze zur Braunkohle, zeigen. Man beobachtet dabei einen dem Aufgehen eines sehr zähen und dicken Teigs vergleichbaren Vorgang, und (die bei hohen Temperaturen) dabei erzielten Rückstände — Koks — besitzen ganz charakteristische Eigenschaften, sowie eine bestimmte chemische Zusammensetzung, nämlich stets einen relativ höheren Stickstoff- und Schwefelgehalt.

Ich habe eine große Anzahl von organischen Substanzen, die den verschiedensten Klassen der natürlich vorkommenden oder künstlich erzeugten Körper angehören, auf ihr Verhalten beim starken Erhitzen unter Luftabschluss untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass nur pechartige Destillationsrückstände<sup>14)</sup>, dann natürliche Bituminifikationsprodukte, wie Naturasphalt, sowie aber speziell Proteinsubstanzen, wie Kasein, tierisches Albumin und andere, die Eigenschaft des Backens in besonders hohem Grade besitzen, und dass dabei die Verkohlungsrückstände ganz koksartige Beschaffenheit zeigen, auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung.

Sowie die Koks der backenden Steinkohlen größere Mengen des ursprünglichen Stickstoffs, insbesondere aber größere Mengen organisch gebundenen Schwefels enthalten, so zeigen auch die ganz koksartigen Verkohlungsrückstände der Proteinstoffe, auch wenn sie anhaltend im geschlossenen Tiegel vor dem Gebläse geglüht werden, stets noch einen relativ beträchtlichen Stickstoff- und Schwefelgehalt. Die Natur dieser festen, außerordentlich feuerbeständigen, Stickstoff und eventuell Schwefel enthaltenden Kohlenstoffverbindungen, wie sie in dem Koks und in den Verkohlungsrückständen der Proteinstoffe enthalten sind, ist uns noch gänzlich unbekannt.

Als einen wesentlichen Unterschied zwischen Braunkohle und Steinkohle führt E. B. Hoffmann („Z. f. ang. Ch.“, 15, 816. 1902) mit Recht an, dass man es in der Steinkohle vorzugsweise mit Substanzen der aromatischen Reihe zu tun hat; und auch Heusler (Berl. Berichte 29, 2743. 1896) nimmt auf Grund seiner eigenen Erfahrungen an, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenprodukten wie Acetylen und anderen entstehen, sondern zum Teil auch als primäre Destillationsprodukte der in der Kohle vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffe anzusprechen sind.

Dass aber beim weiteren „Kohlungsprozess“ in der Braunkohle selbst erst diese Derivate der aromatischen Reihe entstehen sollen, wenn aus ihr Steinkohle wird, wird wohl kaum behauptet, noch weniger bewiesen werden können.

Der Umstand, dass die Proteinsubstanzen sich beim Erhitzen bei Luftabschluss ähnlich verhalten, wie backende Steinkohlen, dass in den Verkohlungsrück-

ständen feuerbeständige, auch Stickstoff und Schwefel enthaltende Kohlenstoffverbindungen sind wie in den Koks, sowie endlich die Tatsache, dass bei der trockenen Destillation der Proteinsubstanzen reichlich Derivate der aromatischen Reihe entstehen, dürften wohl die Anschauung vollständig rechtfertigen, dass namentlich bei den backenden Steinkohlen tierisches Material in nicht unbeträchtlichem Maße an deren Bildung beteiligt ist. Nachdem so über die Abstammung der beiden fossilen Kohlenarten doch nur einige sicherere Anhaltspunkte in chemischer Hinsicht gewonnen sein dürften, drängt sich einem gewiss die Frage auf, ob hinsichtlich der Art der Bildung bei den beiden Kohlenarten nicht auch auf einen verschiedenen Verlauf der Bildung geschlossen werden könnte. Die Steinkohlen sind bekanntlich äußerst verschieden in ihren Eigenschaften, und schon v. Gümbel hat sich über die Ursache dieser Verschiedenheit in mancher Hinsicht sehr zutreffend ausgesprochen<sup>15)</sup>, die physikalische Beschaffenheit mancher Steinkohlen, die Homogenität gewisser Teile derselben, die Art des Bruches, ihr Glanz, Eigenschaften, wie sie vielfach an die der künstlichen Peche, z. B. des Steinkohlenteerhartpeches, erinnern, weisen unbedingt darauf hin, dass wir es hier nicht bloß mit aus starren Bestandteilen durch großen Druck homogen gemachten Massen zu tun haben, sondern dass bei manchen Kohlen vorübergehend der Zustand des Erweitertseins gewisser Bestandteile einmal eingetreten gewesen sei.

Auch der Umstand, dass aus Braunkohle durch Kontaktmetamorphose in der Natur Schwarzkohle, die ganz deutlich am Bruch und am Glanz den Zustand des vorübergehend erreichten und dadurch kompakt gewordenen zeigt, ja sogar ein „Braunkohlenanthrazit“ sich bilden kann, erweckt unwillkürlich den Gedanken, ob denn nicht bei der Steinkohlenbildung überhaupt ähnliche Bildungsprozesse häufiger eingetreten sein könnten. (Solche Veränderungen zeigen Braunkohlen auch bei Grubenbränden in den inneren Schichten; an den äußeren, der Hitze des Feuers unmittelbar ausgesetzten Stellen fand Verkohlung statt.)

Hierbei wird man wohl auch die Prozesse der Bildung der Bitumina des Erdöls oder der Naphtha, des Bergteers, des Erdpechs oder Asphalts, die in ihrem sehr wahrscheinlich gemachten Verlauf in chemischer Hinsicht schon gut studiert sind, ins Auge fassen.<sup>16)</sup>

Die Bildung dieser Körper ist eingehend und übersichtlich in dem vortrefflichen Buche von Dr. H. Köhler: „Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte“ dargestellt. Man kann die diesbezüglichen Anschauungen in knapper Fassung so ausdrücken, wie es Holde jüngst in seinem Buche: „Untersuchung

<sup>15)</sup> Mucks Steinkohlenchemie, 1. Aufl., 170, sowie im Original: Beiträge zur Kenntnis der Texturverhältnisse der Steinkohle, 1883.

<sup>16)</sup> In einer gewissen Richtung, wenn auch nicht in dem hier angegebenen Sinne, hat bereits Zaloziecki („Dingl. Journ.“ 1899, 69, 8, 193) auf eine gewisse Analogie zwischen der Bildung der Bitumina und der der fossilen Kohlen hingewiesen.

<sup>13)</sup> „Österr. Zeitschr. f. B. u. Hüttenw.“ 1902.

<sup>14)</sup> Die eigentlichen künstlichen Peche.

der Mineralöle und Fette 1905“ getan hat. Nach Höfer und C. Engler (Berl. Berichte 21, 1816, 1888; 22, 592, 1889; 26, 1440, 1893; 30, 2358, 1897) soll das Erdöl hauptsächlich aus den Fettüberresten einer großen marinen Fauna (Fische, Muscheltiere u. s. w., insbesondere Foraminiferen) durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, wobei nach Verwesung der Eiweißstoffe<sup>17)</sup> und deren Übergang in wasserlösliche Schwefel- und Stickstoffverbindungen aus dem zurückbleibenden Leichenwachs (Fettsäuren) unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Wasser u. s. w. zunächst leichtere Petroleumkohlenwasserstoffe sich gebildet haben (sog. Protopetroleum). Diese sollen sich im Laufe weiterer geologischer Perioden zum Teil zu den höher siedenden Kohlenwasserstoffen polymerisiert haben.

Für die letztere Annahme spricht die von Engler beobachtete, beim Stehen von Petroleum eintretende Erhöhung des spez. Gewichts. Nach Marcusson („Chem. Revue“ 12, 1. 1905) sollen in den meisten Fällen aus den Fetten schmierölartige, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wenn auch nicht als primäre Produkte, so doch früher als die leichten benzin- und petroleumartigen Stoffe entstanden sein. Erst bei höherer Temperatur bzw. stärkerem Druck sollen sich dann leichte Öle aus den schweren infolge tiefgreifender Zersetzung gebildet haben.

Nach der Kraemer und Spilkerschen Hypothese (Berl. Berichte, 32, 2940. 1899; 35, 1212. 1902) haben die sich in Torfmooren in großen Massen findenden Algen und Diatomeen, Radiolariaceen u. s. w., welche sämtlich beträchtliche Mengen Wachs enthalten, in ihren wachsartigen Verwesungsüberresten das Rohmaterial für die Erdölbildung geliefert, wobei sich ganz analog dem Englerschen Versuch aus den Wachsarten unter Abspaltung von Wasser, Kohlenoxyd u. s. w. Kohlenwasserstoffe gebildet haben sollen.<sup>18)</sup>

Es fragt sich, sind solche Prozesse der langsamen Druckdestillation sowie der späteren, noch weit längere Zeit erfordernden Polymerisation und Kondensation der primären Produkte derselben bei der Steinkohlenbildung auszuschließen? Man hat bisher stets nur von der bloßen Verkohlung, „dem Kohlungsprozess“, gesprochen, bei welchem durch Entziehung von Wasser- und Sauerstoff in relativ größeren, von Kohlenstoff in relativ kleineren Mengen

ein „kohle“artiger Körper entsteht; dieser Kohlungsprozess, der z. B., ganz bestimmt jetzt noch, speziell bei der Braunkohle wenigstens in manchen Fällen fort-dauert, soll bei relativ niedrigen Temperaturen verlaufen sein. In jüngster Zeit hat Dr. J. F. Hoffmann („Z. f. angew. Ch.“, 15, 821. 1902) in einer größeren Abhandlung eingehend zu begründen versucht, dass bei der Steinkohlenbildung relativ höhere Temperaturen mitgewirkt haben müssen. Er sucht die Entstehung dieser höheren Temperaturen auf dieselben Ursachen zurückzuführen, wie die bis zur Entzündung sich steigernde Selbsterwärmung vieler in größeren Mengen angehäufter organischer Substanzen, als Heu, Kleie, Mais, gefetteter Fasern u. s. w. Stickstoffverbindungen hätten besonders die Fähigkeit, die Selbsterwärmungsvorgänge in Pflanzenstoffen zu verstärken. Das Eingehen auf die vielen vorgebrachten Argumente Hoffmanns in dieser Richtung würde uns hier zu weit führen.

Hoffmann zweifelt nicht, dass auch geologische Momente für die Mitwirkung höherer Temperaturen bei der Steinkohlenbildung gefunden werden, wenn man denselben mehr Aufmerksamkeit zuwendet, und führt selbst einen bestimmten Fall in dieser Richtung an, indem man bei den Kohlengruben von Pöschappel bei Dresden Frittionen des den Flözen anliegenden Gesteins beobachtete. Obzwar, wie ich glaube, chemischerseits Destillationsprozesse auch bei der Steinkohlenbildung schon längere Zeit als sehr wahrscheinlich betrachtet wurden, findet man ganz bestimmt diesen Gedanken zuerst vor kurzem von O. N. Witt in einer „Rundschau“ in der Zeitschrift „Prometheus“, 1905, 621 ausgesprochen. Witt spricht über die Entstehung der fossilen Brennstoffe und bemerkt, man sei in dieser Richtung darüber einig, dass all diese verschiedenen Substanzen, nämlich die fossilen Kohlen u. s. w., Produkte eines und desselben Vorganges sind, Erzeugnisse einer äußerst langsam sich abspielenden, über Jahrtausende und Jahrmillionen sich erstreckenden trockenen Destillation organischer Bildungen, welche von der Berührung mit der Luft abgeschlossen worden sind und nun unter dem Einflusse der dem Erdkörper inwohnenden Energie sich nach ganz bestimmten Gesetzen langsam umformen. In der Tat, wenn man heute die Druckdestillation bei der Bildung des Erdöls und der anderen Bitumina als wissenschaftlich durchaus zulässig und heute fast völlig einwandfrei zulässt, so ist wohl kein Grund vorhanden, weshalb nicht bei der Steinkohlenbildung in nicht wenigen Fällen auch innerhalb gewisser Grenzen ein analoger Prozess sich abgespielt hat, und vollends ist diese Annahme wohl zulässig, wenn man die Anschauungen Potonies ins Auge fasst, nach welchen Petrolea und Steinkohle aus sehr verwandten Materialien aus Sapropel und Sapropelgesteinen sich bilden sollen.

Erscheint gar nicht nötig, derartig hohe Temperaturen, wie sie Hoffmann bei der Steinkohlenbildung wirksam annimmt, aus den oder jenen Ursachen stammend anzunehmen. Dass durch Druck, namentlich wenn damit ein Verschieben der Schichten oder einzelnen Teile bewirkt

<sup>17)</sup> Dr. Karl Neuberg, Berlin, sprach auf der letzten Naturforscherversammlung in Meran andere Anschauungen hierüber aus. Er glaubt, die Annahme, dass das Erdöl aus gewöhnlichen Fetten herstamme, nicht unterstützen zu können, da dasselbe stets optisch aktiv ist; er nimmt vielmehr an, dass durch Autolyse und Desamidierung von Eiweiß optisch aktive Fettsäuren entstehen, aus denen durch Durchdestillation optisch aktive Kohlenwasserstoffe hervorgehen. Er führt als Beispiel das Leichenwachs an, das aus toten Körpern entsteht und optisch aktiv ist, sowie den Fund eines Eies in Kalifornien, in dem Petroleum enthalten gewesen ist. (Diese Z. 18, 1606 1905).

<sup>18)</sup> Die Anschauungen der Entstehung der Bitumina auf dem Wege der Synthese aus anorganischen einfachen Verbindungen (Mendelejeff, Sabatier und Senderens) können aus geologischen, aber auch aus chemischen Gründen als ungenügend begründet hingestellt werden.

ist, Wärme erzeugt wird, ist bekannt. Es kann deshalb auch Druck allein derartige Veränderungen hervorrufen, wie sie sonst nur durch Wärmewirkung gedacht werden; dafür sprechen insbesondere Versuche von Spring (Credner, Geologie, 8. Aufl., S. 178), welcher auf experimentellem Wege zeigte, dass nicht nur Pulver von Metallen und Oxyden unter hohem Drucke in einheitliche, zum Teil kristallinische Massen umgewandelt wurden, sondern auch auf dem nämlichen Wege, z. B. aus einem Gemenge von Kupferfeilspänen und grobem Schwefelpulver schwarzen kristallinischen Kupferglanz ( $Cu_2S$ ) darstellte und dadurch experimentell bewies, welche Bedeutung auch dem gebirgsbildenden Drucke auf chemische Prozesse innerhalb der zusammengepressten Gesteine unter entsprechenden Bedingungen zukommt. Denn wenn kristallinischer Kupferglanz aus Kupferfeile und Schwefelpulver entstand, so müssen die einzelnen Teilchen, um den Gesetzen der Kristallisation folgen zu können, doch vorübergehend im Zustande des flüssigen Aggregatzustandes gewesen sein. Die wahrscheinlich auf Widerspruch stoßende Annahme, dass bei der Steinkohlenbildung, wenigstens in bestimmten Fällen, Destillationsprozesse sich abspielten, wird durch mehrfache Beobachtungen gestützt. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass man flüssige, erdölartige Produkte mitunter in nicht unerheblicher Menge auch in Steinkohlen findet. So führt Credner in seiner „Geologie“ 1897, 8. Aufl., S. 726, an, dass in den Grubenbauten von Dawley und The Dingle in der englischen Grafschaft Shrop das „Erdöl“ direkt aus der Steinkohlenmasse hervorschwitzt<sup>19)</sup> oder sogar ausfließt, ja, dass „Erdöl“ dort förmliche Traufen bildet, gegen welche sich die Bergleute durch vorgestreckte Bretter schützen müssen.<sup>20)</sup>

Nach Brookmann (Mucks Steinkohlenchemie 1891, 87) besitzen die Grubenwetter der Schaumburger Wälderton-Gruben einen starken Geruch nach rohem Petroleum; und er schließt aus den Verbrennungsverhältnissen einiger Grubenwetter auf das Vorhandensein von Propan,  $C_3H_8$ , Äthan,  $C_2H_6$ ; Propan und Butylen,  $C_4H_{10}$ , sind in den in den Steinkohlen eingeschlossenen oder von ihnen exhalieren Gasen nachgewiesen worden; dass diese Kohlenwasserstoffe als Produkte einer Zersetzung von Pflanzen- oder Tiersubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege auftreten, ist wohl nicht sehr wahrscheinlich.

Wenn nun aber in bestimmten Fällen Produkte, die doch mit größter Wahrscheinlichkeit nur durch trockene Destillation entstehen konnten, aufgefunden wurden, so ist die Annahme wohl gerechtfertigt, dass eine solche im allgemeinen in einer viel größeren Zahl von Fällen bei der Steinkohlenbildung vor sich ging; aber die Produkte derselben entweder zum Teil aus dem Material entweichen konnten oder sich vollständig umgeändert haben. Allein auch bei der Braunkohlenbildung scheint

in manchen Fällen Druckdestillation an manchen Stellen durch Reibungswärme oder andere Wärme entwickelnde Prozesse eingetreten zu sein, da man in manchen Braunkohlenlagern nicht unbeträchtliche Mengen öliger Ausschwitzungen aus den Spalten des Materials beobachtet hat. Ich habe durch freundliche Veranlassung des Hofrates Prof. Hoefler in Leoben<sup>21)</sup> von dem Köflacher Braunkohlenwerke in Steiermark mehr als zwei Liter einer solchen dunkelbraunen teerig-öligen Flüssigkeit als Ausschwitzungsprodukt (siehe das „Erdöl“ von Hoefler, S. 113) erhalten. Das spez. Gew. dieser Flüssigkeit war 0,9618; fraktioniert ging der größte Teil bei 300° und höher über und aus dieser Fraktion konnte 1,28% eines festen, paraffinartigen Körpers abgeschieden werden (bezogen auf die ursprüngliche Substanz). Das Öl, unmittelbar der Elementaranalyse unterworfen, ergab 85,17% C, 13,05% H, 0,11% N. Alle die erörterten Beobachtungen sprechen dafür, dass in dem durch den Kohlungsprozess zuerst entstandenen Material der Braunkohle in einzelnen seltenen Fällen, in dem Material der Steinkohle in viel häufigeren Fällen und in ausgedehntem Maße unmittelbar durch Druck bzw. Reibung und mittelbar durch Reibungswärme wie auch vielleicht durch die infolge innerer Verbrennung (Kohlung) der organischen Substanz entwickelte Wärme (wobei jedoch nicht wesentlich höhere Temperaturen als gegen 250° einzutreten brauchten) Destillationsprozesse eintraten, deren gasige Produkte teils entweichen konnten, teils aber von dem Materiale in verschiedener Weise eingeschlossen gehalten werden.

Diese Druckdestillation ist bei den verschiedenen Steinkohlen, je nach der Beschaffenheit des Materials und je nach den geologischen Verhältnissen, bis zu einem verschieden hohen Grade erfolgt. Die am Entweichen verhinderten flüssigen Produkte gingen nun allmählich, durch den Druck und vielleicht andere Momente begünstigt, infolge von Polymerisation und Kondensation in immer konsistentere und schließlich in feste Produkte über, so dass wir uns die Steinkohlen als ein inniges Gemisch eines festen Verkohlungsrückstandes mit anfangs flüssig gewesenen, dann durch die angegebenen Prozesse fest gewordenen Substanzen verschiedener Beschaffenheit vorstellen können. Beispiele vom Übergang flüssiger Substanzen durch Polymerisation und Kondensation in konsistente und starre Verbindungen haben wir ja in der organischen Chemie, insbesondere bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und auch Verbindungen aus anderen Körperklassen genug. Mit den Vorgängen der Polymerisation und Kondensation (siehe Bemerkung am Schlusse) im allgemeinen, hat sich insbesondere Kronstein (Berl. Berichte 35, 4150. 1902) beschäftigt. Er hielt 1901 in der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg (s. ein kleines Referat in der „Chem.-Ztg.“ 25, 859. 1901) hierüber

<sup>19)</sup> Siehe auch H. Hoefler: Das Erdöl, S. 112.

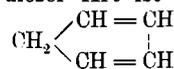
<sup>20)</sup> Weitere Fälle von Vorkommen erdölartiger Produkte in Steinkohle sind in Hoeflers Erdöl u. s. w., S. 112 verzeichnet.

<sup>21)</sup> Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Hofrat Prof. Hoefler in Leoben für mehrfache Informationen in geologischer Richtung hier meinen besten Dank auszusprechen.

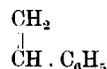
einen Vortrag. U. a. wies er darauf hin, dass die Verdickung und Festwerdung der trocknenden Öle nicht auf eine Oxydation, wie man bisher angenommen hat, sondern auf eine Polymerisation zurückzuführen sei. Auch die natürlichen Hartharze seien als reine Polymerisationsprodukte der ätherischen Öle und Balsame aufzufassen. Mit den Erscheinungen der Polymerisation solcher Substanzen, welche speziell für die Steinkohle, Petroleum u. s. w. in Betracht kommen, hat sich speziell Engler eingehender beschäftigt (Berl. Berichte 30, 2361. 1897). Nachdem Engler darauf hingewiesen, dass von verschiedener Seite bei der Polymerisation von Erdölkohlenwasserstoffen gewisse Substanzen, wie marine Mutterlaugensalze u. s. w., als vermittelndes Agens angesehen werden, sagt er dann:

Auf Grund der folgenden Betrachtungen, die sich teils auf schon bekannte Tatsachen, teils auf neuere Versuche stützen, ist es aber auch gar nicht notwendig, jenen Polymerisationsvorgang auf die Mitwirkung besonderer Reagenzien zurückzuführen; es darf vielmehr angenommen werden, dass derselbe bei gewöhnlicher oder auch etwas erhöhter Temperatur ganz von selbst verlaufen ist. Dass das ölbildende Gas schon bei 350°, andere Kohlenwasserstoffe, so z. B. das Trimethyläthylen, sich schon bei niederen Temperaturen polymerisieren, ist längst bekannt; wieder andere Kohlenwasserstoffe polymerisieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne

die Mitwirkung irgend eines weiteren Agens. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist das Cyklopentadien



im Vorlauf des Rohbenzols (Kp. 41°), welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spez. Gewicht 0,815) schon nach kurzem Stehen in das feste Dicyklopentadien (spez. Gew. 1,012) übergeht. Auch das β-Methyldivinyl (Isopren), ein Destillationsprodukt des Kautschuks, geht am Licht in kautschukartige Polymerisationsprodukte über, und ebenso polymerisieren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadien, das 1,4-Hexadien, das Phenyläthylen



(Styrol), m-Methylstyrol, p-Allyltoluol (Methyl-Toluyl-Äthylen), Acetylnbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m.

Befinden sich unter diesen, meist der Äthylen- oder Acetylenreihe angehörenden Verbindungen auch viele, deren Polymerisationsprodukte wieder leicht dissoziieren, so sind doch auch manche darunter, die dies nicht tun, auch muss noch in Rücksicht gezogen werden, dass leicht dissoziierende primäre Polymerisationsprodukte durch innere Umlagerung in beständigere Verbindungen übergehen können.

(Schluss folgt.)

## Erteilte österreichische Patente.

Nr. 26 812. — Wilhelm Tafel in Nürnberg. — Führungsvorrichtung für Walzwerke mit hintereinander angeordneten Walzenpaaren zum kontinuierlichen Längswalzen von Stabeisen, Draht u. dgl. — Beim kontinuierlichen Längswalzen führt das Antreiben der nachgeschalteten Walzen wegen der verschiedenen Geschwindigkeiten des Walzgutes in den verschiedenen Walzen zu Misslichkeiten; Ziehvrichtungen zum Hindurchziehen des Walzgutes durch die Walzen sind zu umständlich. Das Durchdrücken des Walzgutes durch die nicht angetriebenen nachgeschalteten Walzen mittels der Vorschubkraft der ersten angetriebenen Walzen aber macht insofern Schwierigkeiten, als der Stab sich leicht ausbiegt oder, bei Anbringung gewöhnlicher Führungen, sich gegen diese anpresst, so dass ein Anschoppen entsteht. Es konnte

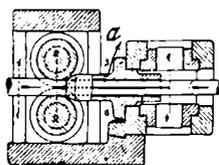


Fig. 1.

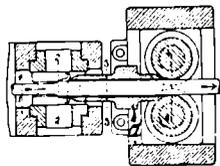


Fig. 2.

deshalb das Durchdrücken bisher nur bei größeren Stabquerschnitten und auch bei diesen nur für ganz geringe Walzarbeit angewandt werden. Um es auch für kleinere Querschnitte wie Stabeisen, Draht u. s. w. verwenden zu können, und um eine größere Walzarbeit bei dem Durchdrücken zu ermöglichen, wird im Sinne vorliegender Erfindung zwischen den vor- und nachgeschalteten Walzen eine Führungshülse a angeordnet, die sich auf der ganzen Länge des lichten Abstandes der beiden Walzenpaare allseitig dicht an das Walzgut anschmiegt.

*Diese Führungshülse nimmt den Stab von den vorgeschalteten Walzen ab und führt ihn, ihm keinen anderen Weg lassend und ein Ausbiegen nach allen Seiten verhindernd, mit derjenigen Kraft dem nachgeschalteten, nicht angetriebenen Walzenpaar zu, mit welcher der Stab das erste Walzenpaar verlässt, so dass er durch das zweite Walzenpaar unter Verriethung von Walzarbeit hindurchgestoßen wird. Die Zeichnung zeigt eine Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes in Fig. 1 und 2 in einem Vertikal- und Horizontalschnitt.*

Nr. 26 825. — Robins Conveying Belt Company in New-York. — Vorrichtung zur Verhinderung des seitlichen Ablaufens eines Förderbandes von seinen Tragrollen. — Bei den bekannten, bisnun verwendeten Riemenfördevorrichtungen macht sich hauptsächlich der Übelstand fühlbar, dass die Riemen aus der richtigen Lage auf den Leitrollen sich zu verschieben suchen. Wenn die Leitrollen nicht in genau richtiger Stellung zum Riemen angeordnet sind, dann ist diese Tendenz eine sehr entschiedene und es kann leicht geschehen, dass der Riemen soweit nach einer Seite hin aus seiner Normallage geschoben wird, dass ein schädlicher Zug oder eine nachteilige Inanspruchnahme des Riemens eintritt; werden Leitrollen verwendet, welche den Riemen muldenförmig einbiegen, so kann wohl leicht ein Teil der Last von dem Riemen abfallen. Es wurden vielerlei Einrichtungen vorgeschlagen und verwendet, um zwecks Hintanhaltung des erwähnten Übelstandes die richtige Lage des Riemens auf den Leitrollen zu sichern; keine dieser Einrichtungen hat jedoch ein vollständig befriedigendes Ergebnis geliefert. Der Hauptzweck der vorliegenden Erfindung ist, die Leitrollen der Riemenfördevorrichtungen mit Einrichtungen zu versehen, welche jede merkliche Verschiebung des Riemens hintanhalten, bei etwa doch eintretenden Verschiebungen aber den Riemen wieder selbsttätig in die richtige Lage bringen. Die Erfindung

## Die fossilen Kohlen.

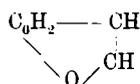
Vortrag, gehalten im oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker, am 8. Dezember 1905.

Von Prof. Ed. Donath, Brünn.

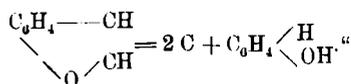
(Schluss von S. 116.)

Engler führt nun eine Reihe von Selbstpolymerisationen von Erdöl, Steinkohlenteer- und Braunkohlenteerdestillaten an, die sogar in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit schon nachweisbar waren, und bemerkt dann weiter: „Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Tatsache hinzu, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei niedriger Temperatur sich nur ganz langsam polymerisieren, dies bei etwas erhöhter Temperatur etwas rascher tun (Styrol z. B. bei 200° fast sofort), so ist wohl der Rückschluss erlaubt, dass auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisieren, auch schon bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur nur in geringerem Maße und sehr langsam schwache Polymerisation zeigen, so schwach, dass man in wahrscheinlich zahlreichen Fällen nur nicht darauf aufmerksam geworden ist. So ist uns bisher auch die Zunahme des spezifischen Gewichtes bei den Destillaten des Steinkohlen- und Braunkohlenteers meines Wissens entgangen.“ Schließlich gelangt Engler bekanntlich zu dem Schlusse, dass die konsistenteren, viskosen Schmieröle aus dem Erdöl durch Selbstpolymerisation in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit aus den ungesättigten, leichteren Kohlenwasserstoffen entstanden sind.

Der erste, der bestimmt das Vorhandensein von Polymerisationsprodukten wohlbekannter Verbindungen in der Steinkohle annahm, war F. Rußig („Chem. Zeitschr.“ 1901/1902, 344), als er anlässlich eines Berichtes über die Fortschritte in der Industrie der Teerprodukte auf das Cumaron zu sprechen kam. Das Cumaron



Kp. 177°, findet sich im Steinkohlenteer, aus dem es unter anderem gewonnen wird, nebst verschiedenen Methylcumaronen. Es polymerisiert sich leicht, besonders unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure, zu sog. Cumaronharzen, welche bei trockener Destillation unter teilweiser Verkohlung und Phenolbildung das Cumaron regenerieren; ein ähnliches Verhalten zeigen die homologen Cumarone („Berl. Berichte“ 33, 2257, 3014. 1900.) Krämer und Spilker („Berl. Berichte“ 33, 2263. 1900) sagen über das p-Cumaron: „Beim Erhitzen des p-Cumarons spaltet sich dasselbe zum größten Teile zuerst in Cumaron; ein nicht unbedeutender Teil spaltet Kohlenstoff ab, bzw. geht in kohlenstoffreichere, hochmolekulare Verbindungen über, unter Bildung von Phenol:



Sie sprechen also nicht bestimmt von elementarem Kohlenstoff, sondern bzw. „von kohlenstoffreicheren, hoch-

molekularen Verbindungen“. Das Studium derselben würde gewiss auch für die Aufhellung der chemischen Natur der Steinkohle von Wert sein.

Rußig sagt a. a. O.: „Das gemeinsame Vorkommen derselben Produkte nun, welche bei der Zersetzung der polymeren Cumarone durch Erhitzen entstehen, im Steinkohlenteer, der ja ebenfalls durch Erhitzen (von Kohle) entstanden ist, lässt ganz ungezwungen die Annahme zu, dass in der Kohle von vornherein polymere Cumarone, eventuell komplizierter Art, vorhanden sind, und dass also insbesondere die Phenole des Steinkohlenteers u. s. w. für deren Entstehung noch keine plausible Erklärung vorliegt, aus solchen polymeren Cumaronen durch Zersetzung entstehen. Ganz besonders polymerisationsfähig scheinen nun die teerigen Produkte der trockenen Destillation der Proteinstoffe zu sein. Ich habe (in Verfolgung bestimmter technischer Ideen) um die Art und den Gehalt an gewissen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe in diesen Produkten zu ermitteln<sup>22)</sup>, durch trockene Destillation von Kasein und Hühneralbumin in eisernen Retorten bestimmte Mengen dieses teerig-öliges Destillats hergestellt. Das anfangs ziemlich dünnflüssige Produkt wurde vom Ammoniakwasser getrennt, einige Monate bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Hierbei war schon deutlich eine gewisse Verdickung und dunklere Färbung zu konstatieren. Als ich diese Teeröle, um ihnen die basischen Körper zu entziehen, in Schüttelflaschen mit verdünnter Schwefelsäure ausschüttelte, gingen sie im Verlaufe dieser mehrfach wiederholten Prozedur in immer dicklicher werdende, dabei stets dunkler, bis schwarzbraun gefärbte Teere, welche nach einigen Wochen nur langsam aus den Schüttelflaschen ausflossen, über. Ein Teil in einer über Schwefelsäure sich befindenden Glasschale aufbewahrt, wandelte sich im Laufe der Zeit in ein fast schwarzes, glänzendes, pechartiges Produkt um. Die Proteinstoffe sind bekanntlich durch höhere Temperaturen verhältnismäßig leichter zersetzbar als z. B. Zellulose. Die große Polymerisationsfähigkeit ihrer Teeröle scheint in dem Gehalt an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen oder anderer Schwefelverbindungen begründet zu sein, da mit großer Sicherheit auch die polymerisierende Wirkung des Schwefels oder gewisser Schwefelverbindungen bei der Bildung des Asphalts in der Natur angenommen werden kann.<sup>23)</sup> (Siehe Köhler, op. cit. S. 74 ff.)

<sup>22)</sup> Die Produkte der trockenen Destillation der Proteinstoffe sind noch viel zu wenig bekannt.

<sup>23)</sup> H. Weidel teilt („Berl. Berichte“ 12, 1990. 1879 in seiner wichtigen Arbeit: Studien über „Verbindungen aus dem animalischen Teer“, u. a. als er die Untersuchung der durch Destillation aus dem animalischen (Knochen-) Teer erhaltenen Öle bespricht, mit, dass sich die lichtgelben Öle beim Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure sofort dunkelbraunrot färben, und Weidel berichtet ferner in einer großen Abhandlung

Ein Beispiel für die Selbstpolymerisierung anfangs flüssiger Substanzen und dadurch bewirkte Umwandlung in feste Körper unter hohem Druck bildet zweifellos die mit größter Wahrscheinlichkeit erschlossene Bildung der Asphaltgesteine. Dieselbe wird von Köhler (loc. cit.) in folgender Weise geschildert. Nachdem er die diesbezüglichen Versuche und Anschauungen Maberys und Clifford Richardsons über die Polymerisation von Erdölrückständen und Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$  bespricht, führt er zunächst eine Beobachtung Zalozieckis an, dass das aus Roherdöl erhaltene Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure (Rohölsäureteer) in keiner Weise vom natürlichen Asphalt oder Bitumen verschieden ist. (Die polymerisierenden Eigenschaften der Schwefelsäure sind aber längst bekannt.) Allein noch weitere Umstände sprechen für die Entstehung des Asphalts durch Polymerisation leichtflüssiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Es ist dies sein Vorkommen in Form von bituminösem Gestein. Bei näherer Betrachtung dieses Gesteins wird einem ohne weiters klar, dass der Asphalt, der in Form von Bergteer nicht allein die Spalten und Hohlräume, sondern auch das dichteste Gefüge derselben durchsetzt, in dieser Gestalt in das Gestein nicht hat eindringen können, selbst wenn man höhere Temperatur und andere Druckverhältnisse voraussetzt. Diese Möglichkeit kann sich nur einem sehr dünnflüssigen Fluidum unter hohem Druck geboten haben. Es wäre allerdings denkbar, dass diese Flüssigkeit den Asphalt schon in gelöster Form enthalten haben konnte, das Lösungsmittel aber im Laufe der Zeit unter Zurücklassung des Asphalts oder Bergteers verdampft sei. Dem widerspricht aber die Tatsache, dass selbst im Innern der teilweise überaus mächtigen Asphaltfelslagerungen kein flüchtigeres Produkt angetroffen worden ist. Dieselben Einwendungen lassen sich gegen die von anderer Seite geltend gemachte Oxydation des Erdöls in den Poren des Gesteins machen; hätte ein derartiger Vorgang stattgefunden, so müsste man im Kern der Gesteine auf Stellen treffen, an denen dieser Vorgang noch nicht so weit vorgeschritten, ja nicht einmal eingeleitet wäre, weil das umgebende, mit zähem Bitumen angefüllte und vollkommen undurchlässige Gestein das Vordringen des Sauerstoffs aus der Tiefe oder der atmosphärischen Luft verhindert haben müsste. Dagegen ist eine Polymerisation an keinerlei äußere Bedingungen geknüpft und verläuft, einmal eingeleitet, ganz von selbst und durch die ganze Masse. Ähnliche Polymerisationsvorgänge neben pyrogenen Spaltungen und Umlagerungen dürften auch bei der Bildung des Pechs aus dem Steinkohlenteer stattgefunden haben.

Kraemer hat diesbezüglich insbesondere auf das Inden aufmerksam gemacht „Chem. Industr.“ 1903, 303. Dieser Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , Kp. 178°, findet sich neben Cumaron, dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich

über die nicht basischen Bestandteile aus dem animalischen Teer („Berl. Berichte“ 13, 85. 1880) dass, als aus fettfreiem Leim (Gelatine) durch trockene Destillation erhaltenes Teeröl zur Entfernung der Basen mit verdünnter Salzsäure geschüttelt wurde, das Ölige sofort braunrot und teilweise verharzt wurde

ist, in der Fraktion von 176 bis 182° im Steinkohlenteer, sowie in dem durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Kondensationsprodukten. Es polymerisiert sich beim Stehen, Erhitzen oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure zu Indenharz, aus dem zum Teil durch Destillation Inden wiedergewonnen werden kann, während ein anderer Teil des Polymerisationsproduktes sich so umsetzt, dass einerseits sich zwei Moleküle des um zwei Atome reicheren Hydroindens, auf der anderen Seite eines um vier Atome H ärmeren Kondensationsproduktes des schwer schmelzbaren Truxens bilden, entsprechend dem Schema:



Kraemer sagt nun: „Ähnliche Anlagerungen mit alsdann erfolgter Spaltung scheinen nun eine ganze Reihe von ungesättigten Komponenten der Steinkohlendestillationsprodukte, worunter auch sauerstoff- und schwefelhaltige sein mögen, zu erfahren, so dass man die asphaltartigen Bestandteile des Steinkohlenteers im wesentlichen aus solchen, in der beschriebenen Weise gebildeten, sehr hoch siedenden Substanzen zusammengesetzt annehmen darf.

Ähnliche Vorgänge wie bei der Steinkohlenteerbildung dürften sich vielleicht auch in vielen Fällen bei der Steinkohlenbildung abgespielt haben. Interessant ist in dieser Richtung deshalb auch die Tatsache, dass das Steinkohlenteer, das gewiss aus anfangs einfacheren molekularen Bestandteilen des Teers sich bildete, bei der trockenen Destillation wieder teilweise einfachere Verbindungen lieferte. Behrens „Dingl. Journ.“ 208, 371 hat gefunden, dass bei der Destillation von Steinkohlenteer u. a. auch Benzol und Naphthalin überdestillieren.

Ich glaube, dass, wenn einmal das im Steinkohlenteer vorliegende Gemisch von Substanzen entwirrt sein wird, man gewiss manche Anhaltspunkte gewinnen wird, um nach mehreren derselben Körper auch in der Steinkohle selbst zu suchen und sie dortselbst zu finden.

Wenn Rußig (a. a. O.) das Vorhandensein von polymeren Cumaronen in der Steinkohle annimmt, so kann man wohl diese Anschauung dahin verallgemeinern, dass man das Vorhandensein auch anderer hochmolekularer Polymerisationsprodukte gewisser, im Steinkohlenteer enthaltener Körper in der Steinkohle annehmen kann.

Wir müssen deshalb, wie bereits gesagt, in der Steinkohle sowohl stets fest gewesene Verkohlungsprodukte der pflanzlichen und tierischen Urmaterialien der verschiedensten Art, als auch Produkte der Polymerisation und Kondensation der durch Druckdestillation zunächst gebildeten Körper (ähnlich wie in den Asphaltgesteinen) annehmen.<sup>24)</sup> Den Asphaltgesteinen kann man die organische Bitumenssubstanz jedoch fast stets durch Lösungsmittel wie Benzol und Schwefelkohlenstoff größtenteils oder völlig entziehen, während die Steinkohle sich

<sup>24)</sup> Ich muss nochmals ausdrücklich hervorheben, dass ich durchaus nicht bei allen Steinkohlen eine Druckdestillation als wesentlichen Teil des Bildungsprozesses annehme.

bisher gegen die meisten Lösungsmittel ziemlich resistent verhielt.<sup>25)</sup> Doch hat in letzterer Zeit Hodurek mit grünem Anthracenöl „Österr. Chem.-Ztg.“ 7, 368, 1904 aus Steinkohle unter Druck Extraktlösungen erhalten, welche auf Zusatz von Benzin einen reichlichen braunen Niederschlag gaben, und Baker erhielt durch Extraktion von amerikanischen Steinkohlen mit Pyridin in der Wärme braunrote Lösungen mit grüner Fluoreszenz, welche über 6% lösliche Bestandteile aus der Steinkohle enthielten „Transact. Amer. Inst. Min. Eng.“ 20, 159, 1900/01.

Ich habe diese Extraktionsversuche mit Pyridin auch mit Ostrauer Steinkohle wiederholt und hierbei ebenfalls intensiv braunrote Lösungen erhalten, aus denen sowohl beim Eingießen in Wasser als in Petroleumäther ein flockiger, brauner Körper herausfiel. (Die nähere Untersuchung der durch Pyridin aus Steinkohle extrahierbaren Substanzen will ich mir durch diese Mitteilung vorbehalten). Allein auch (sizilianischer) Asphalt gibt mit Pyridin eine braunrote Lösung.

Nun noch einige Worte über die schwarze Farbe der Steinkohle. Dass in derselben kein elementarer Kohlenstoff enthalten ist, ist schon lange erwiesen. Siehe die diesbezüglichen Ausführungen in den zitierten Werken von Ferd. Fischer und Muck. Dass die schwarze Farbe auch von C-, H-, und O-haltigen Verbindungen herühren könne, darauf hat zuerst Luzi hingewiesen („Berg- u. Hüttenm. Ztg.“ 1893, 1896). Die Pyrographitsäure oder das Pyrographitoxyd von der Zusammensetzung  $C_{44}H_0O_6$ , das durch Erhitzen der Graphitsäure entsteht, hat, obgleich es doch eine Wasserstoff und relativ viel Sauerstoff enthaltende Verbindung ist, vollkommen das Aussehen von gewöhnlichem, amorphem (elementarem) Kohlenstoff. Luzi hat auch weiter darauf hingewiesen, dass solche schwarze organische Kohlenstoffverbindungen auch in der Kohle enthalten sind, und ich schließe mich Luzis Anschauungen vollständig an. Allein solche schwarze C-, H- und O-haltige Körper sind gewiss in allen sogenannten Pechen enthalten. Extrahiert man z. B. ganz schwarzglänzendes Stearinpech vollständig mit Äther, um ihm Fette und Fettderivate zu entziehen, und dann mit Benzol in der Wärme, so erhält man ganz klare, schwarz gefärbte Extraktlösungen, welche beim Verdampfen des Benzols glänzend schwarze feste Rückstände geben.<sup>26)</sup> Die Elementaranalyse solcher aus zwei verschiedenen Pechen erhaltenen benzolischer, tief-schwarzer Extrakte nach dem Eindampfen ergab:

<sup>25)</sup> Die Polymerisationsprodukte bekannter Körper sind fast stets gegen Lösungsmittel viel resistenter als die monomolekularen Bestandteile; so ist nach A. Kronstein „Berl. Berichte“, 35, 4152, 1902 ein von ihm dargestelltes Polycyklopentadien in allen Lösungsmitteln unlöslich, ebenso ein von ihm beobachtetes Polymerisationsprodukt aus Zimtsäureäthylester.

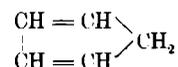
<sup>26)</sup> Stearinpech entsteht als Rückstand, wenn man zur Kerzenfabrikation dargestellte Rohfettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 300° destilliert.

I. 70,57% C und 8,82% H  
II. 69,99% C und 9,04% H.

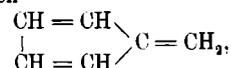
Der Rest voraussichtlich Sauerstoff.

Wenn es auch nicht erwiesen ist, dass diese Rückstände einen einheitlichen Körper darstellten, so ist doch der Schluss berechtigt, dass das Stearinpech seine schwarze Farbe diesen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körpern verdankt. Übrigens werden unsere Anschauungen über die Farbe organischer Verbindungen voraussichtlich in einer gewissen Richtung bald wesentliche Abänderungen erfahren.

Es galt bisher als Regel, dass Kohlenwasserstoffe ungefärbt seien, doch hat jüngst J. Thiele (Berl. Berichte 33, 666—673. 1900) aus dem Kohlenwasserstoff Cyklopentadien:



durch Kondensation mit verschiedenen Agenzien Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche außerordentlich intensiv „orange- bis blutrot“ gefärbt sind, die Thiele deshalb von einem hypothetischen (noch nicht dargestellten) Kohlenwasserstoff, Fulven



ableitet. (Siehe auch H. Kaufmann: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. Ahrensche Sammlung chemischer Vorträge.)

Es erscheint deshalb die Existenz selbst schwarzer Kohlenwasserstoffe jetzt auch nicht mehr so unwahrscheinlich.

Ich bin mir dessen bewusst, dass das Material an Beobachtungen, auf welchen die vorher entwickelten Anschauungen aufgebaut sind, noch recht dürftig ist. Die gefolgerten Schlüsse sind vorzugsweise chemischer Natur, da ich es soviel als möglich vermied, das eigentliche Gebiet der Geologie zu betreten, da ich mich hierzu nicht berufen fühle. Ich glaube jedoch mit keinen, geologischerseits begründeten Anschauungen mich in Widerspruch gesetzt zu haben, andererseits müssten, falls weitere experimentelle Bestätigungen der entwickelten Anschauungen hinzukämen, eventuell geologische Ansichten modifiziert werden. Ich möchte schließlich das Wesentlichste der vorhergegangenen Erörterungen in folgenden Punkten resumieren:

1. Braunkohle und Steinkohle sind durchaus, zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden.
2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen.
3. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt.
4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen lässt, dass das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest

sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse, und mitunter größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt.

5. Bei der Bildung der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Druckdestillation mitgewirkt, von deren Produkten ein großer Teil sich in polymerisierten und kondensierten, oder anders chemisch umgeformten Zustände in der Steinkohle neben den anderen Kohlungsprodukten findet.

6. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens rührt zum Teil von diesen gewissermaßen pechartigen Produkten der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodukten der Proteinstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie insbesondere mit dem Gehalt an organischem oder Konstitutionschwefel zusammenhängen, so dass die Summe der beiden auch zum Teile mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

\* \* \*

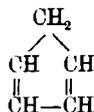
Anhang.

I. Bemerkung. Unter Methoxygruppe versteht man die Gruppe —O.CH<sub>3</sub>. Kocht man, nach S. Zeisel, Substanzen, welche diese Gruppe enthalten, mit Jodwasserstoffsäure, so setzt sich diese Gruppe in Hydroxyl und flüchtiges Jodmethyl um. Das letztere setzt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung in eine Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat um, deren Gehalt an Silbernitrat dem Jodmethyl äquivalent ist, wodurch eine zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Methoxygruppe ermöglicht wird.

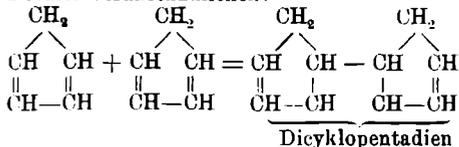
II. Bemerkung. Polymerisation, Dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Moleküle einer einfachen konstituierten organischen Substanz zu einem komplizierten Molekül, ohne Austritt von H<sub>2</sub>O u. s. w.

Polymerisation findet namentlich bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Cyanverbindungen statt. Wenn nämlich in einer Verbindung ein C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an diesen Stellen eine Lösung bis zur einfachen Bindung stattfinden<sup>27)</sup> und die dann freie Wertigkeiten besitzenden

<sup>27)</sup> Die besonders rasch erfolgende Umwandlung des Cyklopentadiens



Kp. 41°, in Dicyklopentadien Kp. 88°, kann man z. B. durch folgende Formel veranschaulichen:



und letzteres ist, da es noch zwei Kohlenstoffatome mit zwei Valenzen gebunden enthält, weiterer Polymerisationen fähig.

Moleküle sich aneinanderketten. Es können aber auch die Atome anderer Elemente die Verkettung, und dadurch Polymerisierung bewirken.<sup>28)</sup>

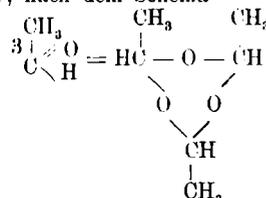
<sup>28)</sup> Die bekannte Polymerisation des Acetaldehyds



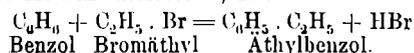
zu Paraldehyd erfolgt wahrscheinlich durch Verknüpfung von drei Molekülen durch Vermittlung der Sauerstoffatome der Aldehydgruppe



indem die eine der beiden Wertigkeiten, durch welche das Sauerstoffatom an den Kohlenstoff gebunden wird, nach außen wirksam ist, nach dem Schema



Ein Beispiel für die Kondensation von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe mit solchen der Methanreihe bildet die sogenannte Friedel-Craftssche Reaktion. Lässt man Halogenverbindungen der Methankohlenwasserstoffe auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entstehen unter Austritt von Halogenwasserstoff kondensierte Kohlenwasserstoffe, z. B.



### Erteilte österreichische Patente.

Nr. 26 855. — Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr G. m. b. H. in Witten a. d. Ruhr. — **Sicherheitszündvorrichtung.** — Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Sicherheitszündvorrichtung für sämtliche Zwecke des Zünd- und Sprengwesens. Der auf untenstehender Zeichnung dargestellte Erfindungsgegenstand besteht aus einer geeigneten Hülse, einem den Zündsatz tragenden Hütchen oder einem Zündsatze überhaupt und der Reibungsvorrichtung, letztere der Hauptsache nach ein beweglicher Reibungsdraht von passender Form. *a* ist eine die ganze Vorrichtung aufnehmende Papphülse, in welcher die Zündschnur endet, in deren Kopf das Zündhütchen *b* eingesetzt und befestigt wird. Letzteres enthält auf seinem Boden den Zündsatz. In einem gewissen Abstand vom Boden ist nun die Zündumwandlung zur Aufnahme des Reibungsdrahtes *c* vorgerichtet. Dieser Reibungsdraht ist z. B. am einfachsten bügelartig geformt und mit seinen oberen, nach innen umgebogenen, zur Hervorbringung der Reibung bestimmten Enden *d* in dem Zündhütchen vermittels seitlicher Löcher vor dem Zündsatz eingelagert, wie dies

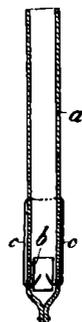


Fig. 1.



Fig. 2.

die Fig. 2 deutlicher zeigt. Man ist aber an diese Verbindung des Reibungsdrahtes mit dem Innern des Zündhütchens keineswegs gebunden. Das freie Außenende des Drahtbügels legt sich federnd an die Hülse *a* an oder wird durch geeignete Vorrichtungen in der Lage an der Hülse festgehalten, so dass der Bügel *c* nur mit Absicht und unter Aufwendung entsprechender Kraftüberbung von der Hülse los ist. Dreht man den von der Hülse gelösten Drahtbügel um seine in dem Hütchen bzw. vor dem Zündsatze lagernde Achse in die ent-