

Wir sehen in Fig. 1 (Taf. II) im oberen Teil des Bildes den weißen Kalk (Analyse siehe im Schlußteil dieser Abhandlungen) von einem dunklen Magnetitgeäder so durchzogen, daß der Kalk in einzelne Linsen aufgelöst erscheint. Der untere Teil des Bildes erscheint wolkig, es ist hier der Magnetit, zu dem sich auch Schwefelkies gesellt, wesentlich angereichert.

Bei der Verfolgung dieser Erscheinungen unter dem Mikroskop, wurden nachstehende Bilder festgehalten:

Fig. 2 (Taf. II) zeigt eine dünne, aus Magnetit (und Schwefelkies) bestehende Ader, die als Sporn, von einer geschlossenen, größeren Masse der beiden genannten Erze aus, in den Kalk einschießt. (Dünnschliff Nr. 4.) Letzterer ist besonders in der unteren, rechten Hälfte des Bildes unregelmäßig aufgelöst. (Die im Bilde schwarz erscheinenden Umrisse der Kalkspatkörner entsprechen nicht einer Magnetitumrandung, es stoßt vielmehr Kalzitkorn an Kalzitkorn.)

Fig. 3, Taf. II, (vom Dünnschliff Nr. 3 stammend) zeigt eine ähnliche Erscheinung. Von einem etwas mächtigeren Gang aus (Schwefelkies herrscht hier über den Magnetit vor) tritt ein vielverzweigtes Geäder in das

abgebildete Studienmaterial entstammt den Aufsammlungen, die der Verfasser im Gebiete von Turrach und Innerkrems vorgenommen hatte. — Eine eingehende montangeologische Bearbeitung dieses Gebietes wird Dr. W. Schmidt (Leoben) bringen.

Karbonat ein. Am rechten Salband des Ganges bemerkt man (etwa in der Mitte desselben) ein stark korrodiertes Kalzitindividuum (c). (Ankerit?) Ein lappig zerfressenes Kalzitindividuum (c) zeigt ferner auch die Mitte des Bildes (Fig. 4, Taf. II), in welchem übrigens Magnetit (und untergeordnet auch der Schwefelkies) schon recht reichlich vertreten sind.

In Fig. 5 (Taf. II) herrschen in der unteren Hälfte die Erze gegenüber dem Kalzit bereits vor, in der oberen Hälfte ist das Umgekehrte der Fall.

Das Endstadium dieses Verdrängungsprozesses ist endlich dadurch gegeben, daß nur mehr vereinzelte, und schließlich ganz spärliche Kalzitreste im Erzgemisch schwimmen. Mit freiem Auge betrachtet, machen die entsprechenden Handstücke bereits den Eindruck eines ziemlich dichten Magnetitsteins, bei dem nur der etwas zu lichte Strich (er ist nicht tiefschwarz, sondern grau) und das etwas geringere spezifische Gewicht die Anwesenheit des Kalzit verraten. Die Dünnschliffbilder Fig. 6 und 7 (Taf. II) bringen das Endstadium der Kalkverdrängung zur Darstellung. Wie weit das hier unter dem Mikroskop als Kalzit ausgesprochene, rhomboedrische Karbonat Kalzit, und wie weit es Ankerit, beziehungsweise Siderit ist, wird weiter unten, bei der Besprechung der quantitativen Analysen ausgeführt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Über die Arsakohle von Carpano in Istrien.*)

Von Ed. Donath und A. Indra.†)

In seinem bekannten Werke „Die Kohlen Österreich-Ungarns und Preußisch-Schlesiens“¹⁾ rechnet Schwackhöfer die Kohle von Carpano in Istrien, Arsakohle genannt, zu den Braunkohlen, weil sie der liburnischen Stufe der Tertiärformation entstammt, führt jedoch an, daß sie sich in ihrer Zusammensetzung einer Steinkohle nähert und einen geringeren Wassergehalt besitzt als Braunkohle. In einer ausführlichen Monographie, „Die Kohlenmulde von Carpano in Istrien“ von Dr. K. Anton Weithofer²⁾ beschreibt der Autor auch einige Eigenschaften dieser Kohle; sie gäbe mit Kalilauge selbst nach mehrmaligem Kochen nur eine sehr schwach gefärbte Lösung, sei in hohem Grade backfähig und zeige nach dem Wiesnerschen Verfahren zur Unterscheidung von Stein- und Braunkohlen³⁾ das Verhalten der Steinkohlen; allen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach nähert sich die Carpanokohle, wie Weithofer anführt,

in bedeutendem Maße echten Steinkohlen. Was die geologischen Verhältnisse anbelangt, so liegen sie nach Weithofer bei der Arsakohle ähnlich wie bei vielen Steinkohlen, obzwar genannte Kohle bedeutend jünger ist als die sonstigen anerkannten Steinkohlen. Von Triest erstreckt sich in südöstlicher Richtung quer durch Istrien ein dem Alttertiär angehörendes Schichtensystem, das der obersten Kreide aufgelagert und von dieser durch zahlreiche Kohlenflöze mit dazwischen liegenden Schichten von bituminösem Kalk getrennt ist. Diese Flöze reichen sowohl in die Kreideformation als auch in das Tertiär hinein; es ist hier stellenweise jede scharfe Trennung zwischen den beiden Formationen verwischt; die Kohle führenden Sedimente werden als Cosimaschichten (liburnische Stufe oder Protocän Staches) bezeichnet. Diese Schichten lassen sich im Norden Istriens nach Stache in drei Glieder scheiden, die sich in geologisch-paläontologischer Hinsicht unterscheiden. Das älteste dieser Glieder, die untere Foraminiferenschicht, zeigt den in Mischfaunen oder eingelagerten Characeenbänken zum Ausdruck gelangenden Rückzug des Meeres, welches einer Aestuar- und Lagunabildung, den Cosimaschichten im engeren Sinne die flachen Täler und Mulden des protocänen Festlandes räumt, in dem sich nun eine charakteristische Süßwasserfauna und -flora entwickelt, während zerstreut sich auch die Reste naher Landbewohner finden. Die

*) Nach dem uns von den Autoren zur Verfügung gestellten Sonderabdruck aus der „Chemiker-Zeitung“ 1912, Nr. 116

†) Mitteilung aus dem Chemisch-technologischen Institute der Deutschen Technischen Hochschule in Brunn. (Vorstände die Professoren E. Donath und G. Ulrich.)

¹⁾ 2. Auflage, 1901.

²⁾ Separatabdruck aus der „Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.“ 1893, Bd. 41.

³⁾ Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien 1892, Bd. 101, S. 379.

dritte Unterstufe, die oberen Foraminiferenschichten, stellt das mit ähnlichen Schwankungen und Rückschlägen wieder erfolgende Vordringen des Meeres dar und so die Verbindung mit den rein marinen Bildungen der nun aufsetzenden Nummulitenkalke.

Obzwar überall in den Cosimaschichten Kohlen- einlagen vorkommen, so ist ihre Abbauwürdigkeit doch nur auf wenige Punkte beschränkt. Die Flöze erlangen eine bedeutende Mächtigkeit, 1 bis 3 m speziell in der Umgebung von Albona, insbesondere bei Carpano. Aber gerade dort unterscheiden sich die geologischen Verhältnisse von den oben kurz geschilderten: dort schließt sich sofort an einen mächtigen Komplex von Süßwasserkalken die Flözzone an, deren Hangendes durch die obere Foraminiferenschicht gebildet wird. Weithofer gibt in seiner Broschüre eine nähere Erklärung dieser Verhältnisse: In weiten Binnenbecken, welche die unregelmäßigen Mulden und Täler einer damals schon bestehen Karstlandschaft füllten, lagerten sich im südöstlichen Istrien wechselnde Lagen von braunem bis schwarzem, äußerst bitumenreichem Süßwasserkalk und zahlreiche Kohlenflöze ab. Die Mächtigkeit dieser Kalkbänke variiert von wenigen Zentimetern bis 1 bis 3 m, ebenso schwankt auch die Mächtigkeit der Flöze zwischen einem schwachen Kohlenschmitz bis zu 1 m, in seltenen Fällen selbst über 2 m. Immer ist jedoch die Grenze zwischen Kohle und Bergmittel scharf gezogen. Die Kohle selbst zeigt zwar schiefrige Textur, jedoch ohne die Qualität herabsetzende Zwischenlagen von unreiner Kohle, Kohlschiefer u. dergl. Die Arsakohle ist nach Weithofer hauptsächlich eine Süßwasserbildung, denn die häufig auftretenden papierdünnen Bestege zwischen den Schichtflächen dieser Kohle bestehen aus zerquetschten weißen Schalen von Planorbis und anderen Süßwasserschnecken; wäre auch das Meer mit seiner Fauna und Flora an der Bildung der Arsakohle in bedeutenderem Maße beteiligt gewesen, so müßten sich auch Seetierreste, Hartteile von Sepienschulpe, Schalen von Cardium, Venus, Mytilus, Trochus u. a. vorfinden, die sich in anderen Teilen des Arsabusens, insbesondere gegen den offenen Quarnero zu, im Porto lungo, in bedeutender Menge vorfinden, was tatsächlich nicht der Fall ist.

Über die Gesamtmächtigkeit der Cosimaschichten und damit auch der Kohlenflöze ist man sich noch nicht im klaren, da die Muldentiefe speziell in der Umgebung von Albona noch nicht erschlossen ist. In der Carpaneser Kohlenmulde hat man nach Weithofer ähnlich, wie im Steinkohlengebirge, mit einer großen Anzahl von Flözen von jedoch meist geringer Mächtigkeit zu tun. Zwischen den Bänken des bituminösen Cosimakalkes sind Kohlenflöze von großer Zahl und wechselnder Mächtigkeit eingeschlossen, oft bis 60 an der Zahl, deren Abbau sich trotz ihrer häufig geringen Mächtigkeit doch lohnt, da sie in einem Verhieb bergmännisch abgebaut werden können. Derartige Verhältnisse finden sich bei Braunkohlen fast nie; meistens hat man es mit einem oder wenigen, dafür aber mächtigen Flözen zu tun, und nur in den allerseltensten Fällen steigt die Zahl der Braun-

kohlenflöze, wie z. B. im Zslytale bei Paß Vulkan in Siebenbürgen, bis auf 30. Dagegen weisen Steinkohlen im Ostrauer, Saarbrückner und Ruhrbecken der Arsakohle ganz ähnliche Lagerungsverhältnisse auf.⁴⁾

Diese Kohle muß das Interesse der Fachmänner besonders erregen, und wir haben sie deshalb einer eingehenden Untersuchung unterzogen, besonders in der Richtung, ob bei ihr alle bisher bekannten Kennzeichen für Steinkohle oder Braunkohle zutreffen.

Diese Kennzeichen sind, so weit uns bekannt, folgende: 1. Der Grad der Hygroskopizität, welcher bei der Steinkohle im allgemeinen sehr gering, bei den Braunkohlen im allgemeinen größer, oder sogar sehr bedeutend ist. 2. Das Verhalten beim Erhitzen der Substanz im bedeckten Tiegel; dabei geben die Steinkohlen entweder einen mehr oder minder zusammenhängenden oder unter Umständen einen kompakten, blasigen bis aufgeblähten festen Rückstand (Koks). 3. Das Verhalten gegen kochende Kalilauge; hierbei geben die Braunkohlen tiefdunkelbraune Lösungen, aus denen sich nach dem Abfiltrieren von der Kohle mittels Salz- oder Schwefelsäure die entsprechenden Huminsäuren ausfällen lassen. Steinkohlen liefern bei dieser Behandlung ein nichtgefärbtes, bzw. kaum schwach gefärbtes Filtrat, aus dem sich Huminsäuren nur in entsprechend geringem Maße (bei Anthrazit überhaupt keine) abscheiden lassen. 4. Das Verhalten bei der trockenen Destillation und die qualitative Beschaffenheit der Destillationsprodukte. Die Steinkohlen geben hierbei bekanntlich stets ein ammoniakalisches Destillat und einen Teer, der vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthält. Braunkohlen liefern entweder ein neutral oder sauer reagierendes wäßriges Destillat und einen Teer, der neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe in überwiegendem Maße Körper aus der aliphatischen Reihe und besonders Paraffin enthält. 5. Das Verhalten bei der Extraktion mit siedendem Benzol; Steinkohlen geben hierbei stets eine stark fluoreszierende Extraktlösung, was darauf hindeutet, daß die Lösungen zyklische Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten, während Braunkohlen braungelb gefärbte, meistens gar nicht oder kaum fluoreszierende Benzollösungen geben.⁵⁾ 6. Das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure 1:10.⁶⁾ Diese wirkt auf Braunkohle schon bei Wasserbadtemperatur sehr heftig ein unter weitgehender Reduktion der Salpetersäure, Bildung von Blausäure im Destillat und Ammoniak

⁴⁾ Ein näheres Eingehen auf die sehr umfassende Monographie Weithofers ist hier wohl nicht nötig.

⁵⁾ Siehe Dr. Hugo Kaufmann: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution: Ahrensche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XI. Bd., 1. und 2. Heft, S. 4, Stuttgart 1906.

⁶⁾ Donath und H. Ditz: Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle, „Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.“ 1903, Ed. 51, S. 310; Donath und Fr. Bräunlich: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen, Chem.-Ztg. 1904, S. 180 und 953; Donath: Zur Entstehung der fossilen Kohlen, Chem.-Ztg. 1904, S. 934; Donath: Die fossilen Kohlen, Zeitschr. angew. Chem. 1906, Bd. 19, S. 657; Donath: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen, Chem.-Ztg. 1908, S. 1271; Donath: Chem.-Ztg. 1911, S. 305

in der mehr oder minder stark rot gefärbten Flüssigkeit. 7. Das Verhalten gegen ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Wiesner, wobei Braunkohle mehr oder minder vollständig gelöst wird, während Steinkohle der Hauptmasse nach dabei einen schwarzen verbrennlichen Rückstand gibt.⁷⁾ 8. Das Verhalten beim Schmelzen mit Ätzkali und Ätznatron.⁸⁾ Beim Verschmelzen von Braunkohle mit Ätznatron bei etwa 200° C wird diese beinahe vollständig abgebaut und in alkali- oder wasserlösliche Produkte übergeführt; behandelt man die Schmelze mit Wasser, so erhält man eine dunkel gefärbte Lösung, die nach dem Abfiltrieren etwa noch vorhandener unaufgeschlossener Kohlepartikelchen mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert massenhaft Huminsubstanzen ausscheidet. Ätzkali wirkt auf Braunkohle noch viel energischer ein als Ätznatron; die erhaltenen Zersetzungsprodukte sind die gleichen wie bei Ätznatron. Bei Steinkohle ist die Einwirkung der kaustischen Alkalien bei weitem nicht so tiefgreifend, wie dies bei der Braunkohle der Fall ist; wohl liefert Ätzkali bei manchen Steinkohlen eine gefärbte Lösung, doch ist diese nie so intensiv gefärbt und gibt beim Ansäuern nie solche Mengen von Huminsubstanz ab wie Braunkohle. Überdies bleibt die Hauptmasse der zum Verschmelzen angewendeten Kohle vollständig unverändert. Bei Ätznatron ist der Unterschied noch viel deutlicher, nachdem es auf Steinkohle beim Verschmelzen überhaupt

nicht oder höchstens in sehr geringem Grade aufschließend einwirkt. 9. Verhalten gegen Salpeter-Schwefelsäure. (Siehe die letztzitierte Arbeit von Donath und Bräunlich.)

Behandelt man Braunkohle mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, so tritt starke Erwärmung ein, welcher man durch Kühlung entgegenwirken muß, um die zum Gelingen der Reaktion nötige Temperatur von 35° C zu erhalten. Nach 10 Minuten filtriert man ab und erhält einen Rückstand, der nahezu vollkommen in Kalilauge sowie in Aceton löslich ist; letztere Lösung eingedampft, ergibt einen Rückstand, der sich in Kalilauge ebenfalls leicht und vollkommen löst. Anders bei Steinkohle; bei dieser tritt keine bedeutendere Selbsterwärmung ein, man muß vielmehr in den meisten Fällen erst auf 35° C erwärmen um die Reaktion einzuleiten. Der erhaltene Rückstand löst sich nur unvollkommen in Lauge oder Aceton, und der Abdampfrückstand der Acetonlösung ist seinerseits wieder in den meisten Fällen nur zum Teil in Kalilauge löslich. Außer diesen experimentellen Untersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden ausführlicher besprochen werden sollen, haben wir eine erschöpfende quantitative Analyse sowie eine kalorimetrische Heizwertbestimmung der Arsakohle durchgeführt.

Elementaranalysen dieser Kohle liegen bereits vor von E. Hanke in Witkowitz und von F. Schwackhöfer⁹⁾ und zeigen folgende Werte:

Analytiker	Hygroskop. Wasser %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Stickstoff %	Schwefel %	Asche %	Heizwert Kal.
E. Hanke	1.46	63.69	5.03	13.12	1.79	7.53	8.84	—
	1.57	64.26	4.85	13.03	1.04	8.53	8.29	—
	1.53	65.86	4.84	11.45	1.22	8.93	7.68	—
	1.56	63.35	4.83	12.49	1.31	8.08	9.94	—
F. Schwackhöfer	2.01	60.94	4.08	17.54	1.28	8.22 ¹⁰⁾	14.15	5677
	2.02	61.58	4.00	19.05	1.25	7.56 ¹⁰⁾	12.10	5635
	2.23	63.79	4.56	13.86	1.11	7.25 ¹⁰⁾	14.45	6156

Die von uns ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

1.83	65.60	4.58	17.14	1.24	9.01 ¹¹⁾	11.44	6618
------	-------	------	-------	------	---------------------	-------	------

Um diejenige Menge von Schwefel festzustellen, welche zweifellos in der Kohle in Form von organisch gebundenem Schwefel enthalten ist, wurde außer dem Gesamtschwefel der Sulfatschwefel und die Menge des Eisens in der Asche bestimmt. Es ergab sich hiebei der Gehalt an letzterem in der Asche zu 7.26%, bzw. in der Kohle zu 0.96%. Nimmt man das gesamte Eisen als Pyrit an, dessen Anwesenheit in der Kohle übrigens schon mit freiem Auge zu konstatieren ist, bringt den

entsprechenden Wert für diesen Sulfidschwefel (1.09%) nebst den in gesonderter Probe bestimmten Sulfatschwefel (0.02%) in Abrechnung, so ergibt sich ein Gehalt von 7.90% organischem Schwefel. Die Kohle gehört demnach zu den schwefelreichsten Kohlen. Sie ist durch Wärme sehr leicht zersetzlich; schon beim Reiben in der Schale entwickelt sie einen bituminösen Geruch, wobei jedoch auch deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen ist.

(Schluß folgt.)

⁷⁾ Sitzbericht k. Akad. der Wiss., Wien, mathemat.-naturw. Klasse, 1892, 101 Bd., I. Abt., S. 379 ff.

⁸⁾ Ed. Donath und Fr. Bräunlich: Zur Kenntnis der Kohlen und Verkohlungsrückstände, Chem.-Ztg., 1912, S. 373.

⁹⁾ Siehe die zitierte Abhandlung von Weithofer, S. 22 und 30 sowie das obgenannte Buch von Schwackhöfer, S. 208 bis 209.

¹⁰⁾ Verbrennlicher Schwefel.

¹¹⁾ Gesamtschwefel setzt sich zusammen aus 7.90% organisch gebundenem Schwefel, 1.09% Sulfidschwefel (an Eisen gebunden), 0.02% Sulfatschwefel.

kostenpreise nach der Schweiz, San Marino, Montenegro und der Erithraeischen Kolonie abgegebenen Salzes, wohin im Jahre 1909/10 4200, 1500, 12.000 und 73 q versendet wurden.

Eine Übersicht über die bei sämtlichen Salinen, einschließlich der Generaldirektion der Monopole, bediensteten Beamten, Aufseher und Arbeiter gibt die Tabelle XI.

Tabelle XI.

Personalstand mit Ende Juni 1911.

Direktor des technischen Zentralbureaus	1
Technische Inspektoren	2
Direktoren	7
Technische Betriebsleiter	4
„ Beamte	2
„ Volontäre	2
Verwaltungskommissäre	9

Verwaltungsbeamte	3		
Maschinisten	6		
Salinenaufseher	8		
Vorarbeiter	28		
Sonstige Bedienstete	11		
Personale im Taglohn	{	Schreiber	67
		Handwerker	86
		Salinenarbeiter	190
		Handlanger	289
		Vorübergehend verwendete Arbeiter	39
		Arbeiter bei der Salzaufreinigung	73

Hiezu kommen noch die Bediensteten der 37 Salzverschleißämter, von welchen übrigens neun sich vorwiegend mit dem Verschleiß von Tabak befassen.

Nachgewiesen werden insgesamt 34 leitende Beamte, 37 Kanzleibeamte und 48 detachierte Beamte. Beim Salzgefälle sind demnach insgesamt 946 Personen beschäftigt. A. S.

Über die Arsakohle von Carpano in Istrien.*)

Von E. Donath und A. Indra.†)

(Schluß von S. 60.)

Bei den diesbezüglichen Versuchen haben wir festgestellt, daß sämtliche angeführten Kennzeichen, die für Steinkohle gelten, bei der Arsakohle zutreffen, und es mögen im folgenden die Resultate dieser Untersuchungen der Reihe nach besprochen werden.

1. Hygroskopizität. Eine gepulverte Kohlenprobe mit 1.83% Feuchtigkeitsgehalt wurde auf einem Uhrglase ausgebreitet und unter einer Glasglocke auf ein Porzellengefäß gestellt, in welchem sich Wasser befand; die Kohle war also unter der Glocke in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre eingeschlossen. Nach einer Woche betrug die Gewichtszunahme der Kohlenprobe 0.63%, nach 7 Wochen 1.03%, so daß Hygroskopizität nicht angenommen werden kann. 2. Verhalten beim Erhitzen im geschlossenen Tiegel. Die Kohle gab einen stark aufgeblähten festen Rückstand (Koks) und wird an Backfähigkeit von keiner der uns bekannten Steinkohlen übertroffen; dieses Verhalten charakterisiert die Arsakohle fast allein schon als Steinkohle. 3. Einwirkung von kochender Kalilauge. Hiebei entstand eine kaum wahrnehmbar gefärbte Flüssigkeit, ebenfalls für Steinkohle charakteristisch; dabei ist noch zu bemerken, daß gewisse ausgesprochene Steinkohlen unter diesen Umständen auch schwach sepia Braun gefärbte Flüssigkeiten erzeugen. 4. Verhalten beider trockenen Destillation. Die trockene Destillation wurde mit etwa 3 kg Kohle in eisernen Retorten unter starker Kühlung der Destillationsprodukte vorgenommen. Letztere zeigten alle ganz deutlich den charakteristischen Geruch, wie er bei der trockenen Destillation der Seefelder

Schiefer, welche bekanntlich zur Erzeugung des sogenannten Ichthyols dienen, auftritt. Der eine von uns (Donath) hat sich seinerzeit mit der trockenen Destillation dieser, bekanntlich zahlreiche Fischeinschlüsse enthaltenden Schiefer aus Seefeld in Tirol beschäftigt und wurde bei der trockenen Destillation der Arsakohle sofort an den ganz charakteristischen Geruch der Destillationsprodukte der erwähnten Schiefer erinnert. Das wäßrige Destillat stellte nach der Filtration zum Zwecke der Entfernung einiger beigemengter Teertröpfchen eine starke Lösung von Schwefelammonium dar, die ganz deutlich den Geruch nach freiem Schwefelwasserstoff erkennen ließ. Der Teer zeigte noch stärker hervortretend den Ichthyolgeruch. Er wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen und dabei in drei Fraktionen zerlegt: Leichtöl bis 180°C, Mittelöl von 180° bis 300°C und Schweröl von 300° bis 400°C übergend. Die Destillate dunkelten beim Stehen an der Luft ziemlich rasch nach und schienen auch alle nach einiger Zeit an Konsistenz zuzunehmen.¹²⁾ Sie enthielten zweifellos alle gewisse Schwefelverbindungen, da sie beim Erhitzen mit Kalilauge und Bleiweiß letzteres deutlich bräunten. Die einzelnen Fraktionen wurden jede für sich einer näheren Untersuchung unterzogen, um die darin enthaltenen, durch auffallende Merkmale ausgezeichneten Bestandteile zu isolieren, bzw. zu erkennen. Zu diesem Zwecke wurde als erste die bis 180°C übergangene Fraktion am Wasserbade einer Destillation unterworfen, die bei etwa 80°C überdestillierenden Anteile aufgefangen und diese mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure in der Kälte nitriert. Hiebei trat sehr deutlich der Geruch nach

*) Nach dem uns von den Autoren zur Verfügung gestellten Sonderabdruck aus der „Chemiker-Zeitung“ 1912, Nr. 116.

†) Mitteilung aus dem Chemisch-technologischen Institute der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn. (Vorstände die Professoren E. Donath und G. Ulrich.)

¹²⁾ Diese Viscositätszunahme, der höchstwahrscheinlich eine bald erfolgte Polymerisation zu Grunde liegt, erinnert sehr an die Teere von Eiweißsubstanzen (siehe Donath: Die fossilen Kohlen, Zeitschr. angew. Chemie, 1906, S. 665).

Nitrobenzol, bzw. Nitrotoluol auf, dessen Identität nach erfolgter Trennung von dem Säuregemisch, Waschen und schließliche Reduktion mittels Zinkes und Schwefelsäure durch Prüfung des entstandenen Anilins, bzw. Toluidins mit Hilfe folgender Reaktionen festgestellt werden konnte: Das Produkt wurde mit einer konzentrierten Chlorkalklösung versetzt: es trat sofort Violettfärbung auf.¹³⁾ Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat entstand eine grüne Trübung, die stark nachdunkelte.¹⁴⁾ Schließlich wurde mit dem vorliegenden Produkt eine Fuchsinmelze nach dem Arsensäureverfahren durchgeführt. Wir erhielten hiebei leicht die bekannte, grünlich schimmernde Schmelze, die beim Digerieren mit Alkohol die charakteristische Fuchsinlösung gab. Benzol und Toluol sind demnach im Teer der Arsakohle unterschieden enthalten, u. zw. in größerer Menge, da schon mit einem Teil dieser Fraktion die Reaktionen deutlich durchgeführt werden konnten.

Die zweite, zwischen 180° und 300° C abdestillierte Fraktion haben wir mit Natronlauge ausgeschüttelt, um die phenolartigen Körper in Lösung zu bringen. Diese Lösung zeigte folgende Reaktionen: Nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Millonschem Reagens¹⁵⁾ gekocht und mit Salpetersäure bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages versetzt, wies die Flüssigkeit schön rote Färbung auf. Diazotierte Anilinchlorhydratlösung erzeugte mit der alkalischen Lösung der Phenole einen roten Azofarbstoff, der sich als solcher durch seine Unbeständigkeit gegen naszierenden Wasserstoff charakterisierte. Mit Bromwasser ließ sich in der in Frage stehenden Lösung der auf Phenol deutende weiße Niederschlag von Tribromphenol ohne Schwierigkeit hervorbringen. Mit Salpetersäure entstand eine gelbe Trübung von Pikrinsäure; es war jedoch wegen der geringen Menge derselben nicht möglich, sie auf ihre Eigenschaften zu prüfen. Immerhin genügen die vorhin angeführten Reaktionen, um mit großer Sicherheit auch die Anwesenheit von Phenol und seinen Homologen als erwiesen bezeichnen zu können. Die dritte, zwischen 300° bis 400° C abdestillierte Fraktion endlich wurde behufs Nachweises von Anthracen mit Chromsäure-Essigsäure in der von E. Luck angegebenen und von Meister Lucius & Brüning modifizierten Weise¹⁶⁾ einer Oxydation unterworfen, um das Anthracen in Anthrachinon überzuführen. Nach Beendigung der Oxydation und Verdünnen mit Wasser schied sich sofort eine kleine Menge eines wachsähnlichen, schwach gelblich gefärbten Körpers aus, dessen Schmelzpunkte zu 42° C bestimmt wurde. Er ist in Äther löslich und scheint seinen sonstigen Eigenschaften, insbesondere der Beständigkeit gegen Chromsäure nach zu schließen, ein zu den Paraffinen gehörender Kohlenwasserstoff zu sein. Paraffine kommen übrigens

in geringer Menge in vielen Steinkohlenteeren vor, und Spilker hat diesem Umstande Rechnung getragen, indem er in seinem Handbuche „Kokerei- und Teerprodukte der Steinkohle“¹⁷⁾ in der Übersicht über die im Steinkohlenteer vorkommenden chemischen Verbindungen (S. 93) unter den Kohlenwasserstoffen des Anthracenöls das feste Paraffin ausdrücklich anführt. Später — nach tagelangem Stehen an einem kühlen Orte — konnte in der Flüssigkeit deutlich eine Anthrachinonausscheidung konstatiert werden. Zwecks näherer Untersuchung wurde diese abfiltriert, gewaschen und mit diesem gereinigten Produkt die Anthranolreaktion durchgeführt. Zu diesem Ende haben wir eine kleine Menge von unserem Anthrachinon mit Kalilauge und Zinkstaub in der Wärme behandelt.¹⁸⁾ Es trat sofort die charakteristische Rotfärbung ein, welche nach längerer Zeit bei Luftzutritt verschwand; gleichzeitig schied sich bei der Entfärbung Anthrachinon aus, mit welchem man die Reaktion beliebig oft wiederholen konnte. Mit einem anderen Teil unseres Anthrachinons haben wir die Anthranolreaktion in der von Claus¹⁹⁾ angegebenen Weise durchgeführt und hiebei ein unzweifelhaft positives Ergebnis erzielt. Das mit Äther, Natriumamalgam und dann mit etwas Wasser versetzte Anthrachinon färbte die Flüssigkeit durch Anthranolbildung rot; an der Luft entfärbte sie sich wieder. Das Anthrachinon-Amalgamgemisch mit absolutem Alkohol übergossen, färbte sich grün; auch diese Färbung verschwand beim Schütteln mit Luft. Die Prüfung auf die für Steinkohlenteer charakteristischen Bestandteile hat nach dem Vorhergegangenen überall zu einem positiven Ergebnis geführt. Es ist uns gelungen, Benzole, Phenol und Anthracen, kurz diejenigen Bestandteile, welche einen Teer zu einem Steinkohlenteer stempeln, in einwandfreier Weise im Teer der Arsakohle nachzuweisen; daß auch etwas Paraffin hiebei aufgefunden wurde, spielt nach dem früher Gesagten keine besondere Rolle. Trotzdem unterscheidet sich der Teer der Arsakohle von den meisten Teeren aus typischen Carbon-Steinkohlen in erster Linie durch seine viel größere Neigung zur Polymerisation und in zweiter Linie durch den charakteristischen, allen Fraktionen anhaftenden Geruch, der zweifellos von Schwefelverbindungen verschiedenen Flüchtigkeitsgrades her stammt. 5. Verhalten gegen siedendes Benzol. Etwa 300 g Kohle wurden in einem Soxhletschen Apparate extrahiert und ergaben 1% Extrakt, dessen rot gefärbte Benzollösung intensiv grün fluoreszierte. Auch diese Lösung zeigte sich bei entsprechender Prüfung stark schwefelhaltig. 6. Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Dieses Verhalten ist besonders charakteristisch und empfindlich zur Erkennung einer typischen Braunkohle. Wer es in einem einzigen Falle zu studieren Gelegenheit hatte, wird gewiß nie im Zweifel sein, in einem anderen Falle Braunkohle

¹³⁾ Siehe hierüber Dr. G. Vortmann: Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe, 1891, S. 337, unter „a“.

¹⁴⁾ Siehe hierüber Dr. G. Vortmann: Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe, 1891, S. 337, unter „d“.

¹⁵⁾ Zeitschr. analyt. Chem., 1883, Bd. 22, S. 576.

¹⁶⁾ Zeitschr. analyt. Chem., 1877, Bd. 16, S. 61.

¹⁷⁾ Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden, Bd. XIII. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

¹⁸⁾ C. Liebermann, Lieb. Ann. Chem. 1882, Bd. 212, S. 65.

¹⁹⁾ Ber. d. chem. Ges., 1877, Bd. 10, S. 927.

scharf als solche zu erkennen. Wir haben Proben aus verschiedenen Teilen der uns zur Verfügung stehenden Arsakohle in dieser Richtung untersucht. Zwei dieser Proben reagierten mit verdünnter Salpetersäure 1:10 gar nicht, eine dritte gab jedoch beim Destillieren mit Salpetersäure Spuren von Blausäure im Destillat. 7. Die Untersuchung nach I. Wiesner. Bei der Behandlung mit einem Gemisch von Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure verblieb nach drei Tage langer Einwirkung ein sehr beträchtlicher Rückstand, der, ausgewaschen und unter dem Mikroskop betrachtet, sämtliche von Wiesner für Steinkohle angegebenen Eigenschaften zeigte. (Siehe übrigens die diesbezüglichen Mitteilungen in Weithofers Abhandlung a. a. O.). 8. Das Verhalten beim Schmelzen mit Ätznatron und Ätzkali. Um einen Einblick zu erlangen, wie sich die Arsakohle beim Verschmelzen mit ätzenden Alkalien gegenüber anderen Steinkohlen verhält, haben wir unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen Ostrauer Kohle, Rossitzer Kohle und Arsakohle mit Ätznatron sowie mit Ätzkali in der früher skizzierten Weise behandelt. Arsakohle gab mit Ätznatron eine Schmelze, welche wie auch die Schmelzen der beiden anderen Kohlen nur teilweise in Wasser löslich war; die Lösung war weingelb gefärbt und schied mit Säuren minimale Mengen von Humussubstanz aus. Die Lösung der Schmelze von Ostrauer Kohle war schwach gelblich gefärbt und schied mit Säure kaum merkliche Mengen von Humussubstanz aus. Die Rossitzer Kohle endlich ergab eine Lösung, die kaum merklich gefärbt war und noch weniger davon abzuschneiden gestattete als Ostrauer Kohle. Beim Schmelzen mit Ätzkali und Lösen der erhaltenen Schmelze im Wasser erhielten wir Lösungen, welche entsprechend der allgemein energischeren Einwirkung des Kalis gegenüber dem Natron auf Kohlen dunkler gefärbt erschienen als die entsprechenden Lösungen der Natronschmelzen und demgemäß beim Ansäuern reichlichere Mengen von Humussubstanzen ausfallen ließen. Die relativen Mengenverhältnisse der ausgefallenen Humussubstanzen waren, wie bei der Natronschmelze, am geringsten bei Rossitzer Kohle und am größten bei der Arsakohle. Dies deutet darauf hin, daß in dem Material, aus dem die Arsakohle als Steinkohle entstand, auch geringe Mengen eines Braunkohlen bildenden Materials vorhanden waren. 9. Verhalten gegen Salpeter-Schwefelsäure. Auch das Verhalten gegen ein Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure haben wir in Form einer vergleichenden experimentellen Untersuchung, u. zw. zwischen Ostrauer Kohle und Arsakohle, durchgeführt und hiebei beinahe volle Übereinstimmung im Verhalten dieser beiden Kohlen konstatieren können. Beim Übergießen der fein gepulverten Proben mit dem Säuregemisch trat bei beiden Kohlen schwache Selbsterwärmung ein, und es blieb in beiden Fällen ein Rückstand, der nur zum geringen Teil in Lauge oder Aceton löslich war. Hiebei waren die Lösungen in Kalilauge bei beiden genannten Kohlen rot gefärbt und unterschieden sich höchstens dadurch ein wenig, daß die Lösung des

Arsakohlerückstandes etwas stärker tingiert erschien. Beide Lösungen schieden beim Ansäuern Huminsubstanzen aus. Die Acetonlösungen zeigten in ihrer Farbschattierung einen größeren Unterschied, doch ließen ihre Abdampfrückstände im Verhalten gegen Kalilauge keine Differenz erkennen; beide waren darin nur zum Teil und mit dunkler Farbe löslich. Diese vergleichenden Experimente zeigen nun wieder, daß die Arsakohle dem Charakter nach als Steinkohle anzusprechen ist, denn das Verhalten gegen Salpeter-Schwefelsäure charakterisiert sie ebenfalls als solche und stellt sie auf fast die gleiche Stufe, wie die dem älteren Karbon angehörenden Ostrauer Kohle.

Zusammenfassung. Aus den Resultaten der angeführten Untersuchungen ergibt sich, daß die Arsakohle von Carpano in Istrien zweifellos nicht als Braunkohle anzusehen ist, nachdem ihr keines der für Braunkohlen charakteristischen Kennzeichen zukommt. Wohl zeigt, wie bereits gesagt, der aus der Arsakohle gewonnene Teer mit Rücksicht auf den ganz besonders hohen Schwefelgehalt einige Eigenschaften, die bei den Steinkohlenteeren in der überwiegenden Mehrzahl nicht anzutreffen sind, hinsichtlich der stark ammoniakalischen Destillationsprodukte jedoch und des Umstandes, daß die charakteristischen Bestandteile des Steinkohlenteers im Teer der Arsakohle ebenfalls vorkommen, kann diese geringe Abweichung das Schlußurteil nicht beeinflussen, um so mehr, da auch alle anderen für Steinkohle geltenden Kennzeichen sonst zutreffen; man kann daher die Arsakohle von Carpano wohl mit großer Berechtigung als Steinkohle bezeichnen.

Erteilte österreichische Patente.

Nr. 42.848. — Internationale Bohrgesellschaft und Arnold Koepe, beide in Erkelenz (Deutsches Reich). — **Abteufturm.** — Wenn man beim Abteufen eines Schachtes wasserreiche Gebirgsschichten antrifft, kann man die Wasserzuffüsse in bekannter Weise dadurch zurückhalten, daß man nahe dem Schachumfang Bohrungen anlegt, in die man ein Versteinerungsmittel, z. B. Zement, unter Druck einbringt, um die wasserführenden Räume zu schließen. Sobald das Versteinerungsmittel erhärtet ist, kann der Schacht unter dem Schutz der so gebildeten Zementmauer abgeteuft werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt man meistens zunächst einen Bohrturm, den man von Bohrloch zu Bohrloch versetzt, bis sämtliche Bohrungen beendet sind, worauf man den Bohrturm entfernt und einen Abteufturm errichtet, um in diesem die Abteufeinrichtung unterzubringen. Man ist auch wohl dazu übergegangen, die Bohrapparate in dem Abteufturm unterzubringen; dieser mußte dann hierfür besonders hergerichtet werden, um nach Fertigstellung der Bohrungen wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt zu werden, damit man die Abteufeinrichtungen einbringen konnte. *Die Erfindung betrifft einen Schachturm, dessen Bauart es ermöglicht, die Abteuf- und Bohreinrichtungen beide nebeneinander unterzubringen; u. zw. derart, daß beide Arbeiten — Bohren und Abteufen — gleichzeitig nebeneinander ausgeführt werden können.* Um den projektierten, z. B. kreisrunden Schacht *a* sind die Bohrungen *b* angeordnet, in denen das Versteinerungsmittel, z. B. Zement, heruntergebracht werden soll; u. zw. sind im vorliegenden Beispiel zehn Bohrungen vorgesehen. Hinter ihnen stehen radial angeordnet die zugehörigen Bohraparate *c*, die nicht in den Schacht hineingehen. Die zugehörigen Seilscheiben *d* der Aufzugeinrichtungen zum Fördern des Bohrgestänges usw. sind auf der obersten