

Schriften aus dem Gebiet der  
**B R E N N S T O F F - G E O L O G I E**

Begründet von PROF. DR. OTTO STUTZER†

Herausgegeben von

**PROF. DR. WALTHER GOTHAN**

Landesgeologe und Universitäts-Professor, Berlin

12. HEFT

---

**ÜBER DIE BILDUNG  
UND DEN CHEMISCHEN BAU  
DER KOHLEN**

VON

**PAUL ERASMUS †**

OHLAU



1 · 9 · 3 · 8

VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

---

Copyright 1938 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart  
Printed in Germany

## O. Stutzer †

Am 29. 9. 36 starb ganz unerwartet im Alter von erst 55 Jahren der bisherige Herausgeber und Begründer der vorliegenden Schriftenreihe, Prof. Stutzer. Er war sowohl durch seine Forschungstätigkeit auf den Gebieten des Erdöls und der Kohle als auch durch seine weiten Reisen in verschiedenen Erdteilen bekannt, außerdem als Verfasser verschiedener Lehr- und Handbücher, von denen im Rahmen der Brennstoffkunde seine Bücher über Erdöl und Kohle besondere Erwähnung verdienen. Seine reiche Erfahrung, sein geschicktes Kompilationsvermögen, das in den Lehrbüchern zum Ausdruck kommt, haben ihn zu einer bekannten Persönlichkeit in der wissenschaftlichen Fachwelt gemacht. Sein Name wird auch mit der vorliegenden Schriftenreihe dauernd verknüpft bleiben. Der Verlag trat an mich mit dem Ersuchen heran, die Herausgabe der Reihe fortzusetzen, die sich gut eingeführt und eine Reihe bemerkenswerter Arbeiten gebracht hat. Ich habe bis auf weiteres diese Aufgabe übernommen und hoffe, sie förderlich gestalten zu können.

Berlin, im Dezember 1937.

W. G o t h a n.



## Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit stammt von einem Mitarbeiter von Prof. BERGIUS, der im Jahre 1936 bei Versuchen im Laboratorium bei seiner Tätigkeit durch Starkstrom verunglückte. Wenn wir diese Arbeit, zu der der Verf. wohl noch manches zugefügt hätte, veröffentlichen, so geschieht dies teils, weil sie manche Gedanken und Äußerungen enthält, die in der Frage willkommen sind, teils aus Pietät gegen den verstorbenen Forscher. Manche Schiefheiten in den geologischen Betrachtungen wurden noch herauskorrigiert; in dem chemischen Teil fehlt mancher Beleg für die Behauptungen und Endergebnisse, den Verf. wohl an anderer Stelle durch Angabe der genaueren Versuchsweise und Analysen bringen wollte. In dem 6. Teil steht vieles Bekannte, und er kann vielleicht mehr als kritische Zusammenfassung über den Gegenstand mit eignen Zutataten angesehen werden, wird aber gerade deswegen nicht unwillkommen sein, weil den Geologen die chemische Literatur, den Chemikern die geologische weniger bekannt ist. Mit der Arbeit soll keineswegs der alte Streit über die Ligninhypothese wieder aufgerührt werden. Es wird aber nützlich sein, die Äußerungen eines weiteren Chemikers über den Gegenstand zu lesen, der seinen eignen Weg gegangen ist. Für die Mitarbeit bei der Durchsicht des Manuskripts danke ich besonders Herrn Prof. WEYLAND.



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorbemerkung . . . . .	V
Über die Bildung und chemischen Bau der Kohlen . . . . .	1
Übersicht . . . . .	1
1. Vom Wasserstoff der Kohlen . . . . .	3
2. Vom Sauerstoff der Kohlen . . . . .	6
3. Die Hydrolyse der Steinkohlen . . . . .	10
4. Über die Einheitlichkeit der Kohlensubstanz . . . . .	13
5. Künstliche Kohlen . . . . .	15
Vorbemerkung zum 6. Teil . . . . .	19
6. Untersuchungen über die Kohlenbildung in der Natur: Ver- moderung — Vertorfung — Kohlung — Anthrazitisierung . .	20
I. Humolithe . . . . .	20
A. Übersicht über den möglichen Abbau toter Organismen . . . . .	21
B. Vermoderung . . . . .	23
1. Experimentelle Grundlagen . . . . .	23
2. Vermoderung in „Kulturwäldern“ . . . . .	24
3. Einige Beispiele für Lignin- und Zelluloseanreicherung in Holz . . . . .	25
4. Waldmoder . . . . .	27
a) Biologisches und Geologisches . . . . .	29
b) Eigene Untersuchungen . . . . .	33
C. Vertorfung . . . . .	36
1. Bakteriologisches . . . . .	38
2. Chemisches . . . . .	41
a) Schrifttum . . . . .	41
b) Eigene Untersuchungen . . . . .	49
D. Einiges zur Chemie der Huminsäuren . . . . .	59
1. Schrifttum . . . . .	59
2. Eigene Versuche . . . . .	63
E. Das „Trockenmoor“ . . . . .	73
1. Chemische Unterschiede früherer Pflanzen gegen die heutigen . . . . .	73

	Seite
2. Botanische Unterschiede . . . . .	74
3. Verschiedenes Klima . . . . .	74
4. Geologische Verhältnisse . . . . .	75
5. „Trockenmoore“ der Jetztzeit . . . . .	76
6. Tertiäre Trockenmoore und Braunkohlenbildung . . . . .	81
7. Abbau älterer brennbarer Gesteine . . . . .	84
F. Übergang der verschiedenen Torfarten in Braunkohlen und Steinkohlen . . . . .	86
a) Bergius 1910 . . . . .	88
b) Erdmann 1920 . . . . .	91
c) Taylor 1926 . . . . .	94
d) Terres 1915—35 . . . . .	95
e) Lieske 1930 . . . . .	95
II. Saprolithe . . . . .	97
a) Sümpfe und Sumpfmoore . . . . .	98
b) Mattkohlen — Durite . . . . .	106
c) Ölschiefer — Bitumina — Erdöle . . . . .	109
III. Faserkohle . . . . .	112
IV. Übergang der Steinkohlen zu Anthraziten und Graphit . . . . .	112
V. Ergebnis . . . . .	113
Literaturverzeichnis . . . . .	117
Register . . . . .	120



# Über die Bildung und den chemischen Bau der Kohlen

## Übersicht

Um die Jahrhundertwende brachte H. POTONIÉ die Entstehung aller brennbaren Gesteine in ein System, das auch heute noch seine Bedeutung hat. In Mooren und Sümpfen entstehen Torfe bzw. Faulschlämme, und diese gehen in die verschiedenen Arten von Kohlen und auch in andere brennbare Gesteine über. Dabei sollte im wesentlichen die Kohle aus der ganzen Substanz der Pflanzen entstehen. Über den chemischen Teil der Entstehung der Erdöle usw. war man sich nicht recht klar. Nach den Versuchen von ENGLER-HÖFER sollten diese Abkömmlinge von Fetten, Wachsen usw. sein.

1921 erhielt die Kohlenforschung neuen Auftrieb durch die von FR. FISCHER und H. SCHRADER aufgestellte Lignintheorie, die später von WAKSMAN erweitert wurde. Im wesentlichen behauptet diese Theorie in ihrer neueren Form, daß zu Beginn der Kohlenbildung ein weitgehender biologischer Abbau fast aller Pflanzenbestandteile mit Ausnahme des Lignins stattgefunden habe. Das Lignin verbindet sich mit dem Körperweiß der zersetzenden Kleinlebewesen zu sehr beständigen Humusstoffen, und aus diesen dann bilden sich erst die Kohlen.

Die H. POTONIÉsche Ansicht wird von den meisten Geologen vertreten, die Lignintheorie dagegen haben sich vorzugsweise die Chemiker zu eigen gemacht. Im Schrifttum der letzten 15 Jahre wogte ein heftiger Streit zwischen den beiden Lehrmeinungen. Es gelang keiner Richtung, die andere von ihren Beweisen zu überzeugen, und FR. FISCHER hat den Streit abgebrochen mit der Begründung, daß erst ganz neues Material erbracht werden müsse, um hier irgendwie weiter vorwärts zu kommen. Der Zweck der vorliegenden Schrift ist, auf neuen, bisher unbegangenen Wegen in dieses Problem einzudringen und es dadurch vorwärts zu treiben.

\*

Über den chemischen Bau der Kohle ist man sich verhältnismäßig einig. Man glaubt, besonders auf Grund der Druckoxydationsversuche von FISCHER und SCHRADER, daß Steinkohlen große Anteile aromatischer Struktur enthalten. Boghendkohlen und ähnliche verhalten sich chemisch

gesehen ähnlicher den Erdölen und könnten Hydroaromate sein. Schwer umstritten aber ist der Bau der Kohlenvorstufen, vor allem der der Huminsäuren in Torf und Braunkohlen. Ein Teil der Forscher hält auch sie für aromatisch, ein anderer Teil denkt an Abkömmlinge von Kohlenhydraten.

Bis jetzt sind im Schrifttum keinerlei Reaktionen bekannt, die die Hauptmenge der Kohlenstoffsubstanz in einer stöchiometrisch darstellbaren Weise erfassen. Die vielen bis jetzt beschriebenen chemischen Umsetzungen erfassen entweder nur ganz kleine oder kleinste Teile der Kohlenstoffsubstanz oder sie greifen zwar auf die ganze Kohle über, geben aber nur kleine Mengen von Reaktionsprodukten. Eine Ausnahme bildet die später noch zu beschreibende Oxydation, die von WHEELER gefunden wurde, und damit Zusammenhängendes. Wir stehen auf dem Standpunkt, daß wir hier nur dann vorwärts kommen können, wenn es uns gelingt, verschiedene Umsetzungen zu finden, die die Hauptsubstanz der Kohlen, die Humine, ganz erfassen. Wir werden im folgenden zeigen, daß wir dieses Ziel in mehrfacher, sich gut ergänzender Weise erreicht haben. Wir können daraus dann Schlüsse über den chemischen Bau der verschiedenen Kohlenarten und auch anderer brennbarer Gesteine ableiten. Diese Schlüsse wieder gestatten uns wichtige Rückschlüsse auf die Entstehung dieser Stoffe, und wir können bereits hier in groben Richtlinien die Anordnung der Arbeit angeben.

Zuerst werden ganz kurz die neuen chemischen Grundlagen angeführt, denn diese enthalten einen großen Teil der Beweise für die darauffolgende Beschreibung der geologischen Ergebnisse. Im chemischen Teil werden besonders behandelt die Bindungsart des Wasserstoffs in den Kohlen, die des Sauerstoffs, ferner im Zusammenhang damit die Hydrolyse der Kohlen zu kleinen Spaltstücken. Darauf fußend zeigen wir in einem weiteren Abschnitt, daß die Kohlen überraschenderweise verhältnismäßig einheitlich sind, weiter gehen wir kurz an die Beschreibung der Herstellung von solchen künstlichen Kohlen, die chemisch mit ihren natürlichen Vorbildern übereinstimmen.

Mit Hilfe dieses Materiales wird dann die Entstehung der Kohlen genau untersucht, und zwar können wir jetzt schon ausführlichere Angaben über die Bildung der echten Humolithe, nämlich der Glanzkohlen und der ganzen Zwischenstufen (Bildung der sauren Moore, wie Torf, Braunkohlen usw.) machen. Über die Bildung von „Mattkohlen“ (Saprolithe, Saprohumolithe usw.) kann zwar auch schon viel Wesentliches gesagt werden, aber der chemische und biologische Teil ist hier noch verhältnismäßig unentwickelt. Es lassen sich aber bereits die Wege ableiten, die man für den Ausbau dieser Sache wird beschreiten müssen. Noch wenig ist vom Verfasser bisher auf dem Gebiet der Erdölentstehung

gearbeitet worden. Es gelingt jetzt erst, in groben Umrissen ein Bild zu geben. Zusammenfassend werden wir dann erkennen, daß die Bildung der genannten brennbaren Gesteine nach einem ganz einheitlichen einfachen Plan verläuft.

Der größte Teil der hier angeführten chemischen Untersuchungen wurde in den Jahren 1926 bis 1930 in Mannheim-Rheinau im Laboratorium des Herrn Dr. BERGIUS ausgeführt. Wir sind ihm zu großem Dank verpflichtet, daß er mit der Veröffentlichung dieser mit großen Mitteln ausgeführten Versuche einverstanden ist. Durch die Wirtschaftskrise wurden diese Arbeiten damals unterbrochen, und erst vor einem Jahr konnten sie wieder in bescheidenem Ausmaß aufgenommen werden (1935). In diese Zeit fällt dann vor allem der Ausbau des geologischen Teils, an dem R. POTONIÉ sehr stark beteiligt ist.

Aus den im folgenden angeführten chemischen Untersuchungen folgen natürlich auch viele technisch gut ausnutzbare neue Möglichkeiten. Diese können im Rahmen der hier vorliegenden Arbeiten höchstens ganz kurz erwähnt werden.

## 1. Vom Wasserstoff der Kohlen

Wir wollen uns hier zunächst nur mit Glanzkohlen befassen und hier gleich vorausschicken, daß es keinerlei Schwierigkeiten macht, diese Ergebnisse mit den sich später ergebenden Abänderungen auf jede andere Art von Kohle zu übertragen.

Betrachten wir die Lagerstätten der Steinkohlen vom chemischen Standpunkt aus, so ergibt sich folgender längst erkannter Zusammenhang: Im allgemeinen ist der Kohlenstoffgehalt der asche- und wasserfrei gedachten Kohle (im folgenden Reinkohle) um so höher, je reifer das betreffende Vorkommen ist, d. h. je mehr Diagenese und Metamorphose gewirkt haben. Wir haben immer wieder gefunden, daß eine flach gelagerte Steinkohle, die also während ihrer Entstehung nie übermäßig beansprucht worden ist, nie über etwa 83,3% C in der Reinkohle enthält. Erst die Einwirkung gebirgsbildender Kräfte bewirkt unter Methanabspaltung eine weitere Inkohlung in Richtung zu den Magerkohlen und zum Anthrazit.

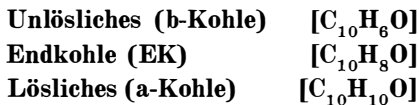
Etwa um 1910 herum stellte BERGIUS fest, daß man bei der künstlichen Inkohlung verschiedener Pflanzensubstanz ebenfalls eine Grenze der Kohlenstoffanreicherung erhält, die genau die gleiche ist, wie wir sie in der Natur finden, also etwa 83% C. Diese Stufe wurde Endkohle genannt. Sie ist ein fester, jederzeit leicht wieder zu gewinnender Punkt der Kohlenbildungsreihe. Da man in der Chemie bestrebt sein muß, Naturstoffe möglichst in irgendeiner feststehenden Form zu untersuchen, sind

wir, etwa 1926 beginnend, von dieser Endkohle als festem Punkt ausgegangen. Ergänzend sei bemerkt, daß es im Versuch möglich ist, alle natürlichen Kohlen, die jünger sind als die hier angegebenen vitritischen Endkohlen, bis zu diesem Wert oder zu einem ähnlichen (z. B. duritische Endkohle) auszureifen. Die chemische Zusammensetzung einer Glanzendkohle entspricht etwa 83,3% C und 5,6% H. Auf 10 rechnungsmäßige Kohlenstoffatome würden also 8 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom kommen.

Vor etwa 25 Jahren erhielt BERGIUS bei der Inkohlung verschiedener Pflanzensubstanzen neben den gewöhnlichen festen Kohlen gelegentlich auch „teerartige“ flüssige oder lösliche Bestandteile, die erheblich wasserstoffreicher waren als es der Endkohle entsprach. Er glaubte eine zweite Kohlenform vor sich zu haben, etwa eine „Hydrokohle“ und versuchte, seinen damaligen Arbeiten entsprechend, die normale Endkohle durch Behandeln mit Wasserstoff bei hohen Drucken und hohen Temperaturen ebenfalls in diese Hydroform überzuführen. Dies gelang nicht, aber dabei wurde die „Kohlenverflüssigung“ gefunden.

Vor 10 Jahren wurden diese Untersuchungen neu aufgenommen und versucht, die Endkohle in Bestandteile aufzuspalten. Bekannt war, daß man aus Kohlen mit verschiedenen Lösungsmitteln kleine bis kleinste Spuren von Extrakten herausholen konnte. FR. FISCHER hatte etwa um 1920 Braunkohlen unter Druck bei etwa 250° C extrahiert und größere Mengen „harzartigen“ Bitumens erhalten. Wir sind an die Druckextraktion der Steinkohle gegangen und zeigten, daß mit geeigneten Lösungsmitteln etwa bis zu 50 % herausgespalten werden können (BERGIUS, 1928). Diese sind wirklich gelöst (Molekulargewichte zwischen etwa 300 und 600). Es ist möglich, noch mehr Kohle in Lösungsmitteln zu dispergieren, doch zeigen die über 50% herausgehenden Anteile kaum mehr die Eigenschaften von Lösungen. Es handelt sich dabei um kolloidchemische Erscheinungen. Uns war es auch schon 1919 möglich, Braunkohlen auf verschiedene Weise ganz weitgehend zu „lösen“ (Versuche von R. BECKER und dem Verfasser). (Vergleiche POTT und BROCHE, 1935, TEICHMANN, 1919.)

Untersucht man so erhaltene Extrakte und Rückstände, so ergibt sich eine Reihe merkwürdiger Zusammenhänge. Geht man von reiner Glanz-Endkohle aus und löst 50%, so ist die Elementarzusammensetzung dieses Anteiles etwa 82,2% C und 6,85% H. Der Rückstand zeigt 81,5% C und 4,2% H. Rechnen wir diese Zahlen auf 10 C-Atome um, so bekommen wir folgende Summenformeln:



Wir haben also in allen Fraktionen das gleiche Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen, während der Wasserstoffgehalt wech-

selt. Alle Extrakte, die in größeren Mengen aus natürlichen Steinkohlen der verschiedensten Arten erhalten werden (also nicht die in kleinen Spuren normalerweise erhaltbaren Extraktanteile), folgen diesem Gesetz. (Wasserstoffdisproportionierung  $C:O = 10:1$ , gilt aber nur für vitritische Endkohlen.) Gelegentlich findet man jetzt im Schrifttum die Meinung vertreten, es handele sich bei diesen Zerlegungen um Hydrierungen. Das ist aber nicht der Fall.

Stellt man künstliche Kohlen nach BERGIUS her, so gilt für diese das Gleiche. Wir haben hier zum ersten Male Reaktionen vor uns, die die Hauptmasse (den Huminanteil) der Kohle erfassen, und wollen diese als Kriterium dafür benutzen, ob künstliche Kohlen den natürlichen vergleichbar sind. Es sei gleich erwähnt, daß man nach BERGIUS auch Inkohlungsprodukte erhalten kann, die sich nicht nach diesem Schema aufspalten lassen. Solche Kohlen müssen als „mißlungen“ gelten und können nicht mit natürlichen Kohlen verglichen werden.

Versucht man vitritische a-Kohle im Hochvakuum bei niederen Temperaturen durch Destillation zu zerlegen, so gelingt dies ohne weiteres, und man erhält eine Reihe von Stoffen, deren Elementaranalyse wieder das merkwürdige Verhältnis zeigt, daß immer auf 10 Kohlenstoffatome 1 Sauerstoffatom kommt und der Wasserstoff hier bis zu 14 Atomen zunehmen kann. Es gelingt so, eine kontinuierliche Reihe aufzustellen. Einzelne chemisch erfaßbare Stoffe haben wir noch nicht daraus erhalten, wenn uns auch manche Methoden bekannt sind, die gestatten, hier zu kristallinen Verbindungen zu kommen. (Es ist auf die angegebene Weise möglich, aus Endkohlen bis zu 12,5% einer Verbindung  $C_{10}H_{14}O$  [Molekulargewicht 150] zu erhalten.)

### Primärhydrierung

Erhitzt man vitritische, natürliche Endkohlen oder entsprechende künstliche Kohlen unter Wasserstoff auf  $360^{\circ}C$ , so tritt eine stöchiometrisch gut darstellbare Reaktion ein. Auf 20 angewandte Kohlenstoffatome berechnet finden wir immer 16 im festen oder flüssigen Endprodukt, 4 werden in Form von Gasen abgespalten. Die Hälfte des Sauerstoffs bleibt im Endprodukt erhalten. Die Zahl der Wasserstoffatome ist im Endprodukt gleich geblieben. Wir erhalten also beispielsweise aus einer Endkohle, deren Summenformel wir hier verdoppeln, also aus  $[C_{20}H_{16}O_2]$ , eine Gruppe von Körpern, deren Elementaranalyse sich durch die Summenformel  $C_{16}H_{16}O$  ausdrücken läßt. Wir haben dies 1927 festgestellt. Eben (1936) tritt UHDE mit dem gleichen Verfahren an die Öffentlichkeit. Durch Extraktion und Vakuumdestillation läßt sich dieses Hydrierprodukt auseinanderziehen zu einer Reihe von Verbindungen. In derselben läßt sich, von einem kleinen Vorlauf abgesehen (vielleicht identisch mit dem was-

serstoffreichsten Teil der Endkohle, Summenformel  $C_{10}H_{14}O$ ), zeigen, daß in der überwiegenden Hauptmenge das Verhältnis von C:O wieder unverändert ist, und zwar im Grenzfall 16:1, und daß der Wasserstoff in weiten Grenzen veränderlich ist, bezogen auf 16 C-Atome, etwa von 12 bis 24 Atomen. Es gilt das für alle natürlichen und künstlichen Kohlen nach BERGIUS, und zwar sowohl für Glanzkohlen als auch für Mattkohlen. Wir haben hier also offenbar eine Umsetzung vor uns, die das ganze Kohlenstoffgerüst der Substanz erfaßt und verändert. Weil natürliche Glanz- und Mattkohlen und künstliche sich etwa gleich verhalten, liegt der Schluß nahe, daß die Hauptbestandteile, die Humine, den gleichen Bau aufweisen. Manche künstlich erhaltenen Kohlen reagieren anders; diese sehen wir als „mißlungen“ an, d. h. sie entsprechen in ihren erwarteten bzw. gewonnenen Eigenschaften nicht den natürlichen Kohlen. Die Primärhydrierprodukte enthalten viel hydroaromatischen Wasserstoff.

Wir haben vorher die Glanz-Endkohle kennengelernt. Auch die Mattkohlen streben in der Natur ebenfalls einer Endkohlenstufe zu, die sie aber weit seltener erreichen als die Glanzkohlen. Diese duritische Endkohle entspricht der Form, die wir als Primärhydrierstufe der Glanzkohle kennengelernt haben. Es gelingt übrigens auch im Versuch, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt wird, diese Stufe künstlich zu erreichen.

Da duritische Endkohle 7,1% H und nur 7,1% O gegen 5,6% H und 11,1% O in der vitritischen enthält und man aus ihr leicht etwa 50% mit 8,8% H abspalten kann, kommt sie (oder ein chemisch ähnlicher Stoff) vielleicht in naher Zukunft als billiges Rohmaterial zur Hydrierung in Betracht.

## 2. Vom Sauerstoff der Kohlen

Über die Bindungsart des Sauerstoffs in den Kohlen ist nur wenig bekannt. WHEELER faßt 1933 die gesamten Ergebnisse wie folgt zusammen: Die Untersuchungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß der Sauerstoff nur als Kern- oder als Brückensauerstoff vorhanden sein kann und dabei in keiner Weise reagiert.

Die vorliegende Untersuchung gliedert sich in zwei Teile; der erste behandelt die Reaktion des Sauerstoffs in der teilweise depolymerisierten Kohle, der zweite die Bindungsart des Sauerstoffs in den ursprünglichen Kohlen.

Im vorausgehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß man natürliche und künstliche Kohlen durch Behandeln mit geeigneten hochsiedenden Lösungsmitteln bei etwa 300 bis 350° bis zu 50% lösen kann. Es zeigt sich nun, daß in diesem gelösten Anteil in jüngeren Steinkohlen der Sauerstoff bis zur Hälfte in Carbo-

nylform vorliegen kann (nachgewiesen mit Phenylhydrazin nach STRACHE). Der unlösliche Anteil der Kohlen enthält verhältnismäßig wenig Carbonylgruppen. Als oberste, nur selten erreichte Grenze kann etwa ein Viertel des Sauerstoffs gelten.

Man kann natürliche und ähnliche künstliche Steinkohlen auch durch Behandeln mit Laugen bei etwa 300—350° bis zur Hälfte lösen. Untersucht man nun die Bindungsart des Sauerstoffs im gelösten Teil, so findet man Carbonylgruppen nur mehr in Spuren. Es läßt sich aber zeigen, daß die Hälfte des Sauerstoffs in Form von azetylierbaren Hydroxylgruppen vorliegt. Wir haben so also eine tautomere Umlagerung bei den natürlichen und künstlichen Kohlen nachgewiesen. Der unlösliche Teil ist unverändert geblieben. Im allgemeinen läßt sich dazu noch sagen, daß weniger reife Kohlen mit beispielsweise etwas unter 80% C mehr nach der Carbonylform reagieren, also leichter in Extraktionsmitteln löslich sind, während weiter inkohlte Proben mit beispielsweise über 80% C mehr nach der aromatisch-phenolischen Seite hin reagieren, also verhältnismäßig leichter in Laugen löslich sind. Im vorausgehenden Abschnitt wurde angegeben, daß man die löslichen Anteile der Kohlen durch eine Vakuumdestillation in eine Reihe weiterer Stoffe zerlegen kann. Auf die Sauerstofffunktion derselben sei hier nicht näher eingegangen. Es sei nur erwähnt, daß man durch Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens, der Molekulargewichte usw. den aromatischen bzw. hydroaromatischen Bau natürlicher und geeigneter künstlicher Kohlen gut nachweisen kann.

\*

In der nicht depolymerisierten Kohle wurde schon seit langem der Sauerstoff in heterozyklischen Ringen vermutet, z. B. unveröffentlicht von BERGIUS 1910, WHEELER 1916, SCHRAUTH 1923, MARCUSON 1925 und FUCHS 1928. Um die gleiche Zeit gelang es uns dann nachzuweisen, daß tatsächlich etwa die Hälfte des Sauerstoffs in dieser Form vorhanden ist. Durch Inkohlung verschiedener stickstoffhaltiger Ausgangsstoffe, wie z. B. Eiweißarten oder Chitin usw., zeigten wir, daß man als Endprodukt künstliche Kohlen erhalten kann, die den aus stickstofffreien Materialien gewinnbaren gleichen mit dem Unterschied, daß bis zur Hälfte des Sauerstoffs durch Stickstoff im Endprodukt ersetzt ist. Die Zwischenstufen sind stickstoffreicher. Der Stickstoff ist in den Endprodukten sehr fest gebunden. Weitere Versuche ergaben, daß man zu den gleichen Endstufen gelangen kann, wenn man stickstoffreiche oder stickstoffarme Ausgangsmaterialien, wie ganze Pflanzen oder auch Lignin, Zellulose usw., mit etwas Ammoniak inkohlt. Es gelang weiter, das Gleiche zu erhalten durch die Einwirkung von Ammoniak auf fertige Kohlen oder auf Zwischenstufen wie Torf, Braunkohle usw. Immer zeigte es sich, daß wir dabei Endkohlen finden, in denen der Sauerstoff als Grenzwert halb durch Stick-

stoff ersetzt ist und die sonst, mit Ausnahme der später bei den Mattkohlen zu beschreibenden Unterschiede, unseren gewöhnlichen Endkohlen ziemlich gleichen. Da wir hier also wieder eine Reaktion vor uns haben, die die ganze Substanz aller untersuchten künstlichen und natürlichen Kohlen erfaßt, haben wir diese genauer untersucht. Es seien nur auszugsweise wenige Beispiele erwähnt.

Erwärmt man z. B. Zellulose mit Ammoniak in Druckbomben, so werden bis 200° nur etwa 3% N gebunden. Mit beginnender Hydrolyse setzt ein rascher Umsatz ein. Als Höchstwert finden wir etwa 15% N bei 300°. Von da ab tritt eine Abspaltung von Aminogruppen ein. Bei 340° haben wir eine auch sonst noch oft auftretende verhältnismäßig stabile Stufe mit 10% N, und bei noch höheren Temperaturen finden wir einen Grenzwert, der durch 4,9% N und 5,6% O ausgezeichnet ist. Lignin verhält sich ähnlich. Wir finden das Maximum mit 11% N bei etwa 300°. Holzzucker ergibt zwischendurch Reaktionsprodukte mit nahezu 20% N. Eine Braunkohle verhielt sich ganz ähnlich wie Lignin. Eine junge Steinkohle gab z. B.

bei 100°	bei 200°	bei 300°	bei 340°
3,5	3,4	4,5	5,2 % N

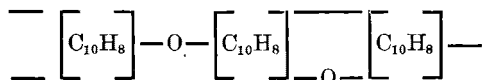
und bei etwas höheren Temperaturen wieder 5,0% N. Ältere Steinkohlen reagieren langsamer und erreichen erst in längeren Zeiten die Endstufe mit 5% N; 4% werden verhältnismäßig rasch erreicht.

Viele Untersuchungen mit Körpern bekannten chemischen Baues ergaben für den Reaktionsverlauf etwa folgendes: Hydroxylgruppen werden in mittleren Temperaturgebieten zu Aminogruppen umgesetzt und bei höheren Temperaturen tritt meist wieder eine Abspaltung von Ammoniak und oft auch Wasser unter Ringschließung usw. ein. Heterozyklischer Sauerstoff wird in manchen Beispielen durch Stickstoff weitgehend ersetzt. Brückensauerstoff (Äther- und Esterbindung) reagiert nur schlecht oder nicht. Gelegentlich tritt auch eine Hydrolyse auf.

Ohne auf die chemischen Einzelheiten näher einzugehen, wollen wir uns hier nur ein allgemeines Bild über den Bau der Kohlen und ihrer Vorstufen machen. Es ist klar, daß zwischendurch gebundene große Mengen von Stickstoff offenbar auf eine Reaktion noch vorhandener Hydroxylgruppen mit Ammoniak zurückzuführen sind. In späteren Inkohlungsstadien tritt dann die Abspaltung erst unter Rückbildung der Hydroxylgruppe, dann unter Ringbildung usw. ein. Wir haben dann aus Zwischenstufen und aus Kohlenbildnern, wie schon erwähnt, eine verhältnismäßig stabile Stufe mit etwa 10% N erreicht. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine weitere Ammoniakabspaltung ein und als Endstufe, die von allen Kohlen und Kohlenbildnern angestrebt wird, erhalten wir dann eine Form mit etwa 5% N.

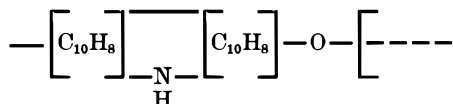


In der vorausgehenden Darstellung haben wir gezeigt, daß wir als Summenformel für eine Glanz-Endkohle im Mittel, berechnet auf 20 C-Atome ( $C_{20}H_{16}O_2$ ) annehmen können. Ersetzen wir in dieser Formel die Hälfte des Sauerstoffs durch Stickstoff, so würde unsere neue Summenformel ( $C_{20}H_{17}ON$ ) lauten mit etwa 5,6% O und 4,9% N. Diesem Wert streben tatsächlich sämtliche Versuche zu. Wir können uns rein modellmäßig jetzt über die Bindung des Sauerstoffs in den Kohlen folgendes Bild machen:

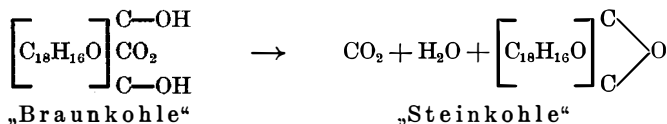


Die eckigen Klammern enthalten einen C—H-Wert, der der durchschnittlichen Zusammensetzung eines „Kernes“ entspricht, wobei wir aber gleich erwähnen möchten, daß hier nur der Einfachheit halber alle Kerne die gleiche Zusammensetzung haben. Wir wissen ja bereits, daß sie im Wasserstoffwert schwanken. Die Kerne sind hier verbunden teils durch heterozyklische Sauerstoffringe, teils durch gewöhnliche Sauerstoffbrücken, und zwar ist hier die Kohle als Fadenmolekül gezeichnet. Auch das ist eine nicht zutreffende Vereinfachung, denn wir wissen bestimmt, daß die einzelnen Molekülfäden in der Kohle räumlich verfilzt und verknüpft sind.

Mit Hilfe dieses Modells können wir die O—N-Substitution wie folgt darstellen:

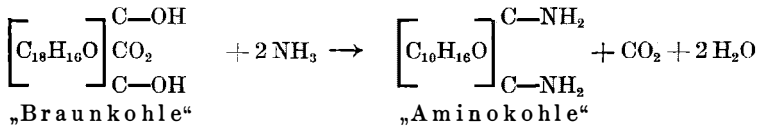


Wir wissen nun, daß die letzte chemische Stufe beim Übergang der Braunkohlen zu Steinkohlen in der Abspaltung von Wasser und Kohlensäure besteht, und zwar können wir dies etwa wie folgt darstellen:

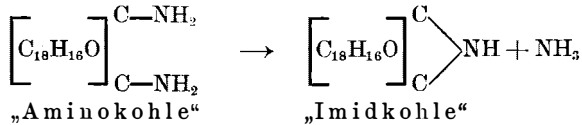


Wir hätten hier also die Entstehung des Heteroringes durch eine Wasserabspaltung aus zwei passend gelagerten Hydroxylgruppen vor uns. Eingeschaltet sei hier bemerkt, daß dieser Heteroring, da er ja erst im allerletzten Stadium gebildet wird, kein Beweis dafür ist, daß die Kohle etwa deshalb aus Kohlenhydraten usw. abstammen müsse, wie es früher einmal von SCHRAUTH und MARCUSON behauptet wurde.

Wir können jetzt leicht angeben, wie die oben mit Braunkohle bezeichnete Stufe mit Ammoniak reagieren wird.



Wir sehen daraus also, daß wir so die oben wiederholt erwähnte Zwischenstufe mit 10% N leicht darstellen können. Um den Ring zu schließen, sei angegeben, daß man diese Aminokohle durch Erhitzen leicht in Imidkohle überführen kann.



Die Ergebnisse des nächsten Absatzes vorwegnehmend sei hier schon erwähnt, daß das angegebene Modell der Verkettung der Kohlenkerne durch die Sauerstoffatome sehr gut bis in Einzelheiten durch die Hydrolyse der Kohlen belegt werden kann.

Wie weiter schon angegeben, verhalten sich alle natürlichen Kohlen, ebenso künstliche, aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien, wie z. B. Lignin, Eiweiß, Kohlenhydrate, ganze Pflanzen usw., gleich. Daraus folgt, daß alle diese Kohlen in gewissem Sinn chemisch gleich sind.

Angedeutet sei hier noch, daß man die stark stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte, z. B. aus einem jungen Torf und aus Ammoniak, sehr gut als Düngemittel für humus- und kolloidarme Böden benutzen kann, und zwar nach unserer Ansicht weit besser als die bisher angewandten rein mineralischen Verbindungen (N—C-Düngung, Humusbildung usw.).

### 3. Die Hydrolyse der Steinkohle

Schon als wir im Jahre 1926 wieder mit streng bilanzmäßigen Versuchen über die Gewinnung künstlicher Kohlen begannen, stellten wir fest, daß wir entgegen den ursprünglichen Annahmen bei längeren Reaktionszeiten immer kleinere Mengen des festen Reaktionsproduktes erhielten. Wir konnten bald zeigen, daß dies mit einem Wiederlöslichwerden schon gebildeter Kohle, oder anders ausgedrückt, mit einer Hydrolyse derselben durch das schwach saure Wasser zu erklären sei. Der durch Ausäthern gewinnbare lösliche, aber an der Luft sehr unbeständige, stark veränderliche Stoff wurde damals schon nach der Elementaranalyse als „Hydrat“ der Endkohle bezeichnet. Später fanden wir, daß auch Alkohole natürliche und künstliche Kohlen in einem ähnlichen Sinn spalten können, und zwar tritt hier die Umsetzung bereits bei niederen Temperaturen, die etwa dem Siedepunkt entsprechen, ein, wenn man als Katalysator kleine Mengen Natrium oder das entsprechende Alkoholat zusetzt.

In der vorausgehenden Arbeit vom Sauerstoff der Kohlen zeigten wir, daß die einzelnen Molekülkerne der Kohlen teils durch Sauerstoffbrücken, teils durch sauerstoffhaltige Heteroringe verbunden sind. Weiter wurde dort angegeben, daß die letzte chemische Reaktion beim Übergang von jüngeren Steinkohlen oder Braunkohlen in die Endkohlen in der Abspaltung von Wasser und Kohlensäure unter Schließung des oben erwähnten Heteroringes besteht. Es ist naheliegend anzunehmen, daß der erste Schritt bei der Hydrolyse wieder der Öffnung dieses gleichen Ringes unter Rückbildung zweier Hydroxylgruppen entspricht. Dies ist auch der Fall. Man kann dabei bei natürlichen und künstlichen Endkohlen leicht diese erste Reaktionsstufe feststellen, die der Elementarzusammensetzung nach gut diesem Zustand entspricht. Etwa zwei Drittel der neu entstandenen Hydroxylgruppen sind durch Azetylieren nachweisbar. Die günstigsten Reaktionsbedingungen erhält man, wenn man mit verdünnten Laugen, fein pulverisierter Kohle und höheren Temperaturen arbeitet. Die Produkte der ersten Hydrolysenstufe sind in Alkalilaugen gut löslich und werden, ähnlich wie Huminsäuren, daraus gewonnen. Sie sind selbstverständlich nicht mit den Huminsäuren aus Torfen oder Braunkohlen chemisch vergleichbar.

Stellt man nun Kohlenstoffbilanzen auf, so ergeben sich große Fehlbeträge. Es müssen sich also auch wasserlösliche, mit Säure nicht fällbare Spaltstücke gebildet haben. Schon 1926 war uns dies bekannt, aber wir haben diese Sache nicht weiter verfolgt, da sich herausstellte, daß die fraglichen Stoffe Polyphenole waren, die an der Luft, besonders in alkalischer Lösung, sich außerordentlich rasch veränderten, so daß dann keinerlei Rückschlüsse mehr auf das Ausgangsmaterial zu ziehen waren.

1929 fanden wir, daß schwach saure, verdünnte Lösungen dieser Stoffe mit Bromwasser kristalline, allerdings uneinheitliche Stoffe ergaben. Liegen die Hydrolysenprodukte in größerer Konzentration vor, so erhält man amorphe Fällungen, aus denen man aber durch Sublimation leicht Kristalle erhalten kann.

Wir dachten, hier den Schlüssel in der Hand zu haben, um tiefer in das Problem des chemischen Baues der Kohlen einzudringen und haben diese Arbeiten in größerem Maß ausgebaut. Erst später stellte sich heraus, daß diese Bromierung nicht ideal verläuft. Es treten viele Nebenreaktionen auf, so daß das Bild nicht leicht entwirrbar wird. Die Bromierung wirkt zersplitternd, die Perbromierung läßt sich nicht vermeiden und so erhalten wir eine bunte Reihe verschiedener Stoffe. Aus wirtschaftlichen Gründen mußten diese Versuche leider unvollendet 1929 abgebrochen werden.

In umfangreichen Modellversuchen erprobten wir erst die Arbeitsweise und sind dann an die Kohlenspaltprodukte herangegangen. Als erstes ergab sich, daß wir auch unter Berücksichtigung der unlösliche Phenol-

bromide liefernden Hydrolysenprodukte noch erhebliche Differenzen in der Kohlenstoffbilanz hatten. Daraufhin konnte festgestellt werden, daß etwa die gleiche Menge, bezogen auf den Kohlenstoff, wasserlösliche Phenolbromide liefert, die durch Ätherextraktion dann gewonnen wurden.

Kehren wir nochmals kurz zu dem im vergangenen Abschnitt angenommenen Kohlenmodell zurück. Die Molekülkerne der Kohle sind dort teils durch Sauerstoffheteroringe, teils durch Sauerstoffbrücken verbunden. Als erste Hydrolysenstufe haben wir angegeben, daß es gelingt, die ganze Substanz der Kohle so mit Wasser zur Umsetzung zu bringen, daß der Heteroring zu zwei Hydroxylgruppen aufgespalten wird (erste Hydrolysenstufe). Die nächste erfaßbare Stufe ist dann die, in der die Sauerstoffbrückenbindung und die restliche C—C-Bindung des Heteroringes unter Aufnahme je eines Moleküls Wasser gespalten werden. Wir erwarteten dann Molekülbruchstücke von je etwa 10 C-Atomen, von denen eines 2 und eines 3 Hydroxylgruppen enthalten soll. Dies wurde durch Versuche auch sehr gut bestätigt. Es zeigte sich, daß die wasserunlöslichen Phenolbromide wasserstoffarme (aromatische) Verbindungen sind, die auf 10 C-Atome 2 Hydroxylgruppen enthalten. Dagegen sind die wasserlöslichen Bromierungsprodukte der Kohlenhydrolyse wasserstoffreich (hydroaromatisch) und enthalten auf 10 C-Atome 3 Hydroxylgruppen. Damit sind frühere Ergebnisse gut bestätigt. Die zweite Hydrolysenstufe ist nun leider nicht mit der ganzen Kohlensubstanz ausführbar. Dies würde nur dann zutreffen, wenn die Kohle ein Fadenmolekül, ähnlich wie z. B. die kristalline Zellulose, wäre. Wir müssen uns das Kohlenmolekül vorstellen als eine räumliche Verkettung oder Verfilzung der einzelnen Kerne, ähnlich wie es z. B. FREUDENBERG für das Lignin zuerst festgestellt hat. Die Spaltstücke der zweiten Stufe haben wir gewonnen mit einer Ausbeute von 30 bis 40%, bezogen auf den angewandten Kohlenstoff. In einzelnen Fällen konnten wir 60, ja 80% erreichen und wir glauben, daraus die Berechtigung ableiten zu können, hieraus Schlüsse über den chemischen Bau zu ziehen.

Löst man die in Wasser löslichen oder unlöslichen Phenolbromide in trockenem Benzol und leitet Ammoniakgas ein, so werden Teile in Form von Ammoniumsalzen ausgefällt, und es gelingt so, leicht die Zahl der salzbildenden bzw. phenolischen Hydroxylgruppen festzustellen. Der nicht-salzbildende Anteil enthält, wie man mit Phenylhydrazin leicht quantitativ feststellen kann, Carbonylgruppen.

Wir zerlegen also die niedermolekularen, etwa 10 C-Atome enthaltenden Spaltstücke der Kohle in 4 Gruppen je nach der Löslichkeit in Wasser und nach der Fähigkeit, Ammoniumsalze zu bilden.

Mikroanalysen dieser Verbindungen wurden in großer Zahl ausgeführt; es ergaben sich aber keine einheitlichen Werte. Zwar gelang es

uns, alle gefundenen Stoffe nach einem einheitlichen Schema darzustellen, doch würde es hier zu weit führen, darauf genauer einzugehen. Durch schonende Oxydation mit Permanganat versuchten wir dann Näheres über den chemischen Bau zu erfahren, doch mußten auch diese Versuche unvollendet abgebrochen werden. Aus der aromatischen Fraktion, die also wasserunlösliche Phenolbromide liefert, erhielten wir dabei Bromphthalensäuren und vielleicht auch Bromphenylelessigsäuren. Wir können mit Vorbehalt daraus schließen, daß das aromatische Kohlenspaltstück ein Dioxynaphthalin sein kann. Es ist natürlich auch möglich, daß die beiden Ringsysteme durch zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome verknüpft sein könnten.

Die hydroaromatische Gruppe liefert bei der Oxydation Säuren, die sich wahrscheinlich vom Hexahydrobenzol ableiten lassen. Die Seitenketten, die bis zu 4 C-Atome enthalten können, sind wohl gesättigt. Am erhalten gebliebenen Ring sitzt höchstens 1 Bromatom.

Durch Sublimation der einzelnen Verbindungen erhielten wir einen ungefähren Einblick in verwickelte Reaktionsmechanismen, die bei diesen sehr veränderlichen Stoffen eine große Fülle von Umwandlungsmöglichkeiten bedingen.

Wie angegeben, konnten wir aus äußeren Gründen diese aussichtsreichen Versuche nicht weiter führen. Kleinere Reihen, die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen der Hydrolysenprodukte mit Dimethylsulfat, mit Benzylchlorid und Benzoylchlorid zu blockieren, führten aus dem gleichen Grunde auch nicht mehr zum Ziel.

## 4. Über die Einheitlichkeit der Kohlensubstanz

In den Jahren 1910 bis 1913 fand BERGIUS in viel umstrittenen grundlegenden Versuchen, daß verschiedene Pflanzenstoffe bei passender Inkohlung dem gleichen Endpunkt (Endkohle) zustreben, der auch von allen natürlichen Glanzkohlen dann als Grenzwert erreicht wird, wenn keine ungewöhnlichen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Einfluß von Mineralbestandteilen) vorliegen. Wir folgern daraus, daß in diesem Endpunkt einmal eine physikalisch besonders beständige Form vorliegen muß (größte nach außen abgebbare Wärme), weiter, daß wir hier, da wir ja in allen Fällen zum gleichen Endpunkt kommen, vermutlich eine einheitliche chemische Verbindung vor uns haben.

Dies stand im Gegensatz zu den damaligen Ansichten, die in der Kohle eine große Menge aller möglichen organischen Verbindungsgruppen sehen wollten. Damals versuchte man ja, Kohlen schonend zu zerlegen, und es gelang auch, die eine oder andere Spur einer feststellbaren Verbindung

herauszuholen (vgl. die älteren Arbeiten von A. PICTET und FRITZ HOFMANN oder neuere von TREIBS und NEUMANN).

1926 wurde, fußend auf den Ergebnissen von BERGIUS, die Einheitlichkeit der Kohle chemisch bindend bewiesen. Wir konnten Kohlen mit Lösungsmitteln unter Druck bei höheren Temperaturen ohne Zersetzung zerlegen. Die einzelnen Anteile zeigen bei allen natürlichen Kohlen immer das gleiche Atomverhältnis C : O, z. B. Glanz-Endkohlen 10 C : 1 O, Mattkohलगrenzwert 16 C : 1 O usw. Weiter fanden wir, daß wir Glanzkohlen und Mattkohlen durch Wasserstoff unter milden Bedingungen stöchiometrisch ausdrückbar hydrieren können (Primärhydrierung Teil 1). Es folgt aus diesen Versuchen einmal, daß das C—O-Gerüst der Hauptsubstanz aller Glanz- und Mattkohlen gleich ist, weiter, daß die Bindung des Wasserstoffs gleich ist. In einer folgenden Arbeit wurde nachgewiesen, daß sich der Sauerstoff ebenso gleich verhält (Tautomerie). Auch kann die Hälfte des Endkohlen-Sauerstoffs durch Stickstoff ersetzt werden. Darauf fußend erzwangen wir dann die Hydrolyse der Glanzkohlen in Stufen (Teil 3).

Daraus folgt einmal, daß die Hauptbestandteile der natürlichen Glanzkohlen (die Humine) chemisch gleich sind, weiter, daß die Kohlen in gewissem Sinn einheitlich sind. Genau das gleiche gilt auch für gelungene künstliche Kohlen. Diese stimmen also chemisch mit ihren natürlichen Vorbildern überein. Künstliche Kohlen, die abweichende Umsetzungen geben, sind als „mißlungen“ anzusprechen.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von anderen Seiten erhalten. WHEELER konnte durch monatelange Oxydation natürlicher Steinkohlen mit Luft bei 150° zeigen, daß sie unter Erhaltung des Kohlenstoffskeletts in laugelöslliche Verbindungen, Ulmine genannt, übergehen. Er folgert daraus, daß die Hauptmenge der Steinkohle chemisch gleich und vor allem einheitlich ist. Wir konnten in ähnlichen, aber kurzzeitigen Versuchen (Kalischmelze mit PbO<sub>2</sub>) dies bestätigen und auf künstliche Kohlen ausdehnen. PETERS und CREMER haben auf dem gleichen Gebiet auch gearbeitet. FUCHS und Mitarbeiter studierten die Einwirkung von Salpetersäure auf Braunkohlen und stellten eine weitgehende Einheitlichkeit dabei fest. Wir konnten das gleiche bestätigen und erweitern, halten aber die Bestimmungen von chemischen Molekulargewichten auf diesem Weg für ungeeignet.

Vor kurzem haben wir die vollständige Oxydation von Steinkohlen mit Permanganat genauer untersucht und konnten dabei ältere Angaben von FRANCIS, DREES und KOWALSKI bestätigen und weiter feststellen, daß die Umsetzung mit dauernd gleichem Sauerstoffverbrauch und nach einem einfachen Zeitgesetz erfolgt. Der jeweilige organische Rückstand ist, wie schon früher bekannt (FRANCIS), in der Zusammensetzung gleich der

Ausgangsreinkohle. Dies alles ist wieder nur dann möglich, wenn die Hauptmenge der Kohle chemisch gleich und vor allem einheitlich ist.

Diese hiermit bewiesene Einheitlichkeit ist aber nicht in dem strengen Sinn zu verstehen wie z. B. bei der kristallinen Zellulose. Bei einer Gruppe von Naturstoffen, wie wir sie in natürlichen und künstlichen Kohlen vor uns haben, treten immer gewisse, oft breite Schwankungen auf. Diese sind bedingt einmal dadurch, daß wir hier nur die Hauptmasse der Kohlen untersuchen und die vielen Begleitstoffe meist unberücksichtigt lassen (Harze, Wachse, Farbstoffe, Kutikeln usw.), weiter dann dadurch, daß wir, wie angegeben, die Hauptmenge der Kohle nach einfachen Gesetzen in verschiedene Anteile zerlegen können. Diese wieder sind bedingt durch die Wasserstoffdisproportionierung, durch verschiedene Inkohlungsgrade, verschiedene Hydrolysenstufen, durch den lokalen Einfluß von Mineralbestandteilen bei der Kohlenentstehung (Ph) usw. Damit haben wir die Ursachen dieser Schwankungen erkannt und beherrschen sie auch im Versuch. Diese Abweichungen sind also nicht etwa als bis jetzt unerklärbar anzusehen. Wir haben hier eben eine ganz neue Gruppe von Naturstoffen vor uns, deren Hauptteil zwar in einem gewissen Sinn einheitlich ist (C—O-Skelett), die aber auch in vielen kleinen Einzelheiten gesetzmäßig erkannte Abweichungen aufweist.

## 5. Künstliche Kohlen

Oft findet man im Schrifttum die Ansicht vertreten, daß man durch Erhitzen irgendwelcher organischer Substanzen unter Vermeidung der Verbrennung Rückstände erhalte, die, was die schwarze Farbe, die Verkokbarkeit, die Struktur daraus gepreßter Pillen usw. anbelangt, natürlichen Kohlen gleichen. Gelegentlich wird auch festgestellt, daß z. B. wegen des braunen Striches, der Färbung von Kalilauge usw. keine Steinkohle, sondern eine Braunkohle vorliege. Mit Recht kam dadurch das ganze Gebiet über die Herstellung künstlicher Kohlen in Mißkredit.

Verschieden von dieser Richtung sind aber Untersuchungen, die darauf hinauslaufen, möglichst in Anlehnung an die Vorgänge in der Natur, geeignete Stoffe so zu inkohlen, daß sie in chemischer Hinsicht soweit wie nur möglich ihren Vorbildern gleichen.

Es ist gelungen, Reaktionen zu finden, die den überwiegenden Hauptbestandteil der Kohlen, die Humine, in ihrer Gesamtheit erfassen und stöchiometrisch darstellbar verändern (Wasserstoffdisproportionierung, Primärhydrierung, O-Funktionen, O—N-Substitution, Hydrolyse in zwei Stufen).

Nur solche künstlichen Kohlen, die in ihrer Gesamtheit sich gleich den

entsprechenden natürlichen Verhalten, betrachten wir als „gelingen“. Die große Mehrheit lehnen wir also ab.

Eine Gleichheit von physikalischen Eigenschaften wie Struktur, Glanz, Härte, Reflexionsvermögen, streben wir gar nicht an. Es ist uns bekannt, daß wir hier durch kleine Änderungen bei der Inkohlung große Unterschiede erhalten können. Auch wird die physikalische Struktur erst dann gleich werden, wenn die Bildung in Natur und Versuch vergleichbar geleitet wird. Aus zeitlichen Gründen ist das unmöglich.

1910 stellte BERGIUS auf Grund weniger Versuche hart umstrittene Sätze auf, z. B.: In der Natur erreicht die Inkohlung in einigen Millionen Jahren bei  $10^\circ$  genau die gleiche Endstufe, die im Versuch bei  $340^\circ$  in etwa einem Tage erhalten wird. Für  $10^\circ$  Temperatursteigerung tritt eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Eine Million Jahre bei  $10^\circ$  entspricht demgemäß etwa einer Stunde bei  $340^\circ$ <sup>1)</sup>. Eine Nachprüfung im Gebiet  $250\text{--}300^\circ$  ergab 1926 sehr genau den gleichen Temperaturkoeffizienten ( $1,97 \pm 0,03$ ).

Pflanzliche und tierische Stoffe sind nach dem Tode der Organismen unbeständig. Sie müssen also beständigeren Zuständen zustreben. Nur in sehr seltenen Ausnahmefällen gelingt es ihnen aber, diese zu erreichen. Fast immer fallen sie vorher dem vollständigen Abbau durch Mikroorganismen zum Opfer. Wird dieser Zerfall aber durch passende biologische und geologische Umstände einmal verhindert, oder doch sehr verlangsamt, so tritt unter Entwicklung großer Wärmemengen (in sehr langen Zeiträumen!) und unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure die Inkohlung ein. Im ersten Teil (Torfbildung) wird viel Wärme frei, später nur mehr wenig. Daher ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit klein, auch friert bei tiefen Temperaturen (Rußland) die Umsetzung im Braunkohlengebiet gelegentlich ganz ein\*).

Mißt man den Inkohlungsgrad durch die Anreicherung des Kohlenstoffes, so ergibt sich in Natur und Versuch, daß bei etwa 83,3% C ein Grenzwert erreicht wird, der auch in sehr langen Zeiten nicht überschritten wird. In der Natur ist das der Fall, wenn keine größeren gebirgsbildenden Kräfte oder hohe Temperaturen (Ergußgesteine) bei der Kohlenbildung mitwirken.

Im Versuch gelingt es nur durch Anwendung hoher Drucke und Temperaturen um  $400^\circ$  noch kohlenstoffreichere Kohlen zu erhalten. Auch in der Natur findet man unter der Mitwirkung großer Drucke und damit ver-

---

<sup>1)</sup> Die Zeit allein genügt aber nicht zur Erzielung höherer Kohlenreife, nicht einmal zur Erreichung des Glanzkohlenstadiums. W. G.

\*) Der Verf. meint hierbei wohl die karbonische Moskauer Braunkohle; die tiefen Temperaturen des jetzigen russischen Winters spielen aber dabei keine Rolle. W. G.



bundener erhöhter Temperaturen den Übergang zum Anthrazit und in kristallinen Schiefen sogar zum Graphit. Wie die Rechnung zeigt, handelt es sich hier aber um wärmeverbrauchende Vorgänge.

Die Endkohle entspricht also dem ausgezeichneten Zustand, bei dem die nach außen abgegebene Energie, bezogen auf die ursprüngliche Pflanze, einem Höchstwert entspricht. Im thermodynamischen Sinn haben wir hier eine hohe Beständigkeit zu erwarten. Daher streben auch alle Hauptbestandteile der Pflanzen (und Tiere) diesem gleichen Punkt zu (soweit sie nicht vorher zersetzt werden).

Wenn auch in Natur und Versuch die Endzustände gleich sind, so sind doch die Zwischenstadien verschieden.

Die Kohlenhydrate werden im Moor erst teilweise zu Säuren oxydiert und gehen dann in Humine über. Im Versuch ist das normal nicht möglich. Es entsteht eine Endkohle und diese spaltet die äquivalente Menge Wasserstoff ab. Weiter tritt im Versuch, z. B. bei Zellulose, zwischendurch eine Hydrolyse zu löslichen Zuckern auf, und erst diese kondensieren rasch weiter.

Darauf ist der Unterschied im zeitlichen Ablauf der Inkohlung zurückzuführen. Im Versuch erfolgt der erste Teil viel zu rasch. Durch passende Anordnungen (Vermeiden der Hydrolyse durch Inkohlen unter Öl) gelingt es, diese Differenzen zu beseitigen.

Die Inkohlung selbst ist, wie früher von BERGIUS (1928) angegeben, einfach formelmäßig darzustellen.

Mit Ausnahme des Wasserstoffs treten alle Produkte (Endkohle,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) gut in der berechneten Menge auf, und zwar bei Kohlenhydraten, bei Lignin, bei den Zwischenstufen, die diese beiden Stoffgruppen verbinden, ferner bei Torf (Huminsäuren), Braunkohlen und jungen Steinkohlen.

Der Wasserstoff, der allerdings mengenmäßig kaum die Bilanz beeinflusst, tritt nicht nur als Element, sondern auch als  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_2$ -Reduktion) auf und auch nicht immer in der errechneten Menge.

Es gelingt auch, Zwischenstufen zu erhalten. Man kann z. B. Zellulose ganz kurz inkohlen. Hierauf oxydiert man mit Luft oder Bichromat usw. im berechneten Ausmaß. So erhält man laugelösliche Huminsäuren und unter Umständen unveränderte Zellulose. Die Huminsäuren sind, wie solche aus Mooren, in zwei Anteile zu trennen (Alkohol). Auch lassen sie sich zu kohlenhydratähnlichen Verbindungen hydrolysieren wie ihre natürlichen Vorbilder. Man kann sie auch leicht zu Endkohlen weiter inkohlen.

Im Schrifttum wird diese Möglichkeit oft verneint. Dies wird mit ganz ungeeigneten Versuchen bei viel zu tiefen Temperaturen (einige Stunden

bei 250° statt etwa 20 Stunden bei 340°) belegt. Ebenso sind andere Mißerfolge bei der Nacharbeit unserer Ergebnisse darauf zurückzuführen, daß entweder die thermische Ausdehnung des Wassers nicht berücksichtigt wurde oder daß ungeeignete Ladedichten verwendet wurden neben zu niederen Temperaturen.

Beginnt die Kohlenbildung in einem sauren Moor (Hochmoor, Waldmoor oder auch in ausgedehnten Schilfgürteln mit stagnierendem Wasser), so führt sie über humose Braunkohlen zur Glanzkohle.

Mattkohlen gehen auf schwach saure oder neutrale erste Bildungsstätten zurück (Verlandungszonen). Während die Glanzkohlenbildung ziemlich gut bearbeitet ist, sind für die Mattkohlen erst in den letzten Jahren die Untersuchungen mit Erfolg begonnen worden: WAKSMAN, TAYLOR, TERRES und BERL sind wesentlich daran beteiligt.

Bei der Glanzkohlenbildung wirken nur im allerersten Stadium Mikroorganismen mit. Die organische Substanz bleibt weitgehend erhalten, dank der sauren Reaktion, die ein reichhaltiges Leben nicht zuläßt. Anders bei den Faulschlammern usw. Hier herrscht reichstes Leben, und im Grenzfalle wird alles Organische abgebaut. Eine gewisse Rolle spielt dabei ein von WAKSMAN im Ackerboden zuerst gefundener Prozeß, bei dem die Kohlenhydrate weitgehend mit guter Ausbeute in Eiweiß umgeformt werden (hohe Stickstoffwerte).

Sedimentiert Faulschlamm in Seen gleichzeitig mit größeren Mengen von anorganischen Stoffen, so können Ölschiefer entstehen.

Wird endlich in solchen Ablagerungen im Anfangsstadium, sei es durch Permutitreaktionen, sei es durch organische Basen des Eiweißabbaues, alkalische Reaktion eintreten, so können wir Erdölgesteine als Endzustand erwarten.

Es ist auf einfache Weise möglich, dies alles experimentell nachzuprüfen. Damit sind manche unerklärlichen Abweichungen leicht zu deuten.

Reine Zellulose oder Lignin geben z. B. feste Reaktionsprodukte von kleiner Löslichkeit.

Inkohlt man Farne oder Moose von Kalkböden, so erhält man oft bitumenartige Kohlen, die weitgehend löslich sind. Die Karbonate der Mineralbestandteile genügen hier, um neutrale Reaktion herzustellen.

Inkohlt man im schwach alkalischen Medium, so erhält man sauerstoffarme Öle.

Das wesentlich Neue an dieser Arbeitshypothese ist, daß sie in Übereinstimmung mit der Natur Wege aufzeigt, auf denen die gesamte Substanz von Pflanzen (auch Tieren) alle Zwischenstufen von der Glanzkohle über die Mattkohle zu den Erdölen bilden kann. Die verschiedenen brennbaren Gesteine sind damit keine Sonderfälle mehr, sondern sie gehören

einer einheitlichen großen Reihe an. Die Reaktion des umgebenden Mediums im Anfang bestimmt die zu erreichende Endstufe.

Weiter sind damit alle Hypothesen überflüssig, die zur Entstehung von brennbaren Mineralien eine auswählende Zersetzung mit Schonung einer Komponente annehmen. Es ist doch z. B. sehr unwahrscheinlich anzunehmen, daß Tiere bis auf das in Spuren vorkommende Cholesterin oder auch Squalen biologisch abgebaut werden und aus den bleibenden Resten dann das Erdöl entsteht.

Aufbauend auf diesen Versuchen gelingt es, einfache Summenformeln aufzustellen, die in großen Zügen die Zusammenhänge der Hauptbestandteile von Organismen untereinander und mit den verschiedenen Inkohlungsprodukten zeigen.

\*

Lignine und Kohlenhydrate spielen in den Kohlenbildungstheorien der letzten 15 Jahre eine große Rolle. Sie werden als ganz verschiedene Gruppen von Verbindungen aufgefaßt (aromatisch oder aliphatisch). Schon 1927 haben BERGIUS und ich gezeigt, daß sie genetisch eng zusammenhängen (a. a. O. 1928).

Es läßt sich eine kontinuierliche Reihe von Stoffen von der einen Gruppe zur anderen aus passenden Pflanzen isolieren. Schon damals war bekannt, daß man diese Zwischenstufen leicht zum „Lignin“ hinauf kondensieren kann. HILPERT fand vor kurzem den lange gesuchten umgekehrten Vorgang: die Hydrolyse der Lignine zu Kohlenhydraten und deren Abkömmlinge (1935).

Der scheinbar große Unterschied ist damit bedeutungslos geworden. Das gleiche gilt von den Bestrebungen, aus dem aromatischen Charakter der Kohle deren teilweise aliphatische Herkunft abzuleiten.

## Vorbemerkung zum sechsten Teil

Der folgende Teil ist, wie man auch an dem Text selber sieht, stark von R. POTONIÉ mit bearbeitet worden. Die im vorigen Teil skizzierten Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, die die relative Einheitlichkeit der Kohlen in chemischer Beziehung beweisen sollten, werden nun in Beziehung gesetzt zu den geologischen Befunden, die mit der Kohlenbildung zusammenhängen. Wie schon Seite III gesagt, ist nur ein Teil dieses Abschnitts als neu anzusehen, doch mag er als kritische Zusammenstellung für den weniger bewanderten Leser seinen Platz ausfüllen; so mag dieser Abschnitt im Zusammenhang mit dem vorigen ein brauchbares Bild von den Ansichten des Verfassers über die Kohlenbildung geben.

## 6. Untersuchungen über die Kohlenbildung in der Natur: Vermoderung — Vertorfung — Kohlung — Anthrazitisierung

### I. Humolithe

#### Einleitung

Bei der Betrachtung der Kohlenbildungstheorien geht man jetzt chemischerseits gern auf Beobachtungen zurück, die vor etwa 15 Jahren FR. FISCHER und HANS SCHRADER bei der Druckoxydation von Kohlen und Pflanzenstoffen machten. Sie fanden, daß Steinkohlen, Braunkohlen und Lignine dabei Benzolcarbonsäuren geben im Gegensatz zu den Kohlenhydraten. Sie schlossen daraus in Verbindung mit einigen Analysen vermoderter Hölzer, daß bei der Kohlenbildung biologische Prozesse im Vordergrund stehen in dem Sinn, daß die Kohlenhydrate durch Kleinlebewesen weitgehend zerstört oder, nach neueren Arbeiten, in Eiweißstoffe umgewandelt werden und daß nur das aromatische Lignin bzw. Lignin-Eiweißverbindungen Kohlen geben können. Auch die weitere Inkohlung des Torfes soll nach daran anschließenden Arbeiten von LIESKE auf biologischem Wege erfolgen. (Vgl. z. B. FR. FISCHER und H. SCHRADER, 1922).

Die Lignintheorie ist von vielen Chemikern angenommen worden und stützt sich fast ausschließlich auf chemische Beweise. Die Kohlenbildungsliteratur der letzten 15 Jahre besteht chemischerseits hauptsächlich aus Beiträgen zu dieser Theorie. Gelegentliche gegenteilige Ansichten treten nur untergeordnet auf. Sie werden dann entweder nicht beachtet oder sehr heftig bekämpft. Im Augenblick scheint der Meinungsstreit auf diesem Gebiet von Mülheim aus als unfruchtbar eingestellt worden zu sein, denn es gelang keiner Gruppe, die andere mit ihren Beweisen zu überzeugen.

\*

Eine ganz allgemeine biologische Bemerkung soll vorausgeschickt werden. Durch den Wechsel der Jahreszeiten entstehen und vergehen dauernd große Mengen von Organismen aller Art im stetigen Kreislauf. Dabei ist die Grundregel bekanntlich die, daß letzten Endes der Aufbau und der Abbau sich die Waage halten müssen. Würde eine Richtung in größerem Ausmaß längere Zeit überwiegen, so wäre ja der Kreislauf gestört und müßte dann verlangsamt werden oder gar zum Stillstand kommen. Lebewesen aller Art müssen eben nach ihrem Tode wieder die Grundlage für das neue Leben geben. Von dieser allgemeinen Regel gibt es in der Natur nur sehr wenige seltene Ausnahmen.

Lebewesen werden nach ihrem Tode nur dann nicht abgebaut, wenn die Einwirkung von Mikroorganismen ganz oder doch weitgehend verhindert

wird. Da aber Kleinlebewesen praktisch überall vorhanden sind, müssen wir aus dem gelegentlich nicht eintretenden Abbau schon rein theoretisch schließen, daß in solchen sehr seltenen Fällen Verhältnisse vorliegen, die das Wirken der Kleinlebewesen verhindern oder stark verzögern.

Alle Kohlen entstehen hauptsächlich aus Pflanzen. Die Tatsache, daß diese während geologischer Zeiträume vor dem Abbau bewahrt blieben, weist auf ungewöhnliche biologische Verhältnisse hin. Wir dürfen es aber als gesichert annehmen, daß während der Kohlenbildungszeiten chemisch und biologisch keine grundlegenden Unterschiede gegen die Jetztzeit bestanden. Der Abbau toter Pflanzen durch Bakterien erfolgte genau so wie heute. Alle die großen Pflanzenmengen, die nicht in Senkungsgebieten usw. lebten, sind ganz oder fast ganz verschwunden. Wir kennen denn auch fossile Bakterien oder doch wenigstens deutliche Zeugnisse ihrer Tätigkeit.

\*

Ganz kurz sei auf einige Angaben im Schrifttum noch eingegangen. Es wird gelegentlich festgestellt, daß es Pflanzenstoffe gebe, die nicht durch Bakterien abgebaut werden können. Salzsäurelignin z. B. ist ein in dieser Richtung viel umstrittener Gegenstand. Als besonders widerstandsfähige organische Verbindungen glauben wir gewisse Rinden- und Hautbestandteile von Pflanzen (z. B. die Kutikulen, aber auch die Pollen- und Sporenexinen) und das Chitin der Insekten usw. ansprechen zu dürfen (R. POTONIÉ 1920). Das sind aber Ausnahmen. Aus der Tatsache aber, daß wir in der Natur immer und immer wieder beobachten, daß ganze Pflanzen ohne jeden Rückstand abgebaut werden können, folgt das Gegenteil.

Im allgemeinen erfolgt für geologische Begriffe der Abbau der verschiedenen Bestandteile des Pflanzenkörpers  $\pm$  schnell. Zwischendurch treten allerdings oft kurzlebige Zustände auf, in denen irgend ein Stoff angereichert erscheint.

## A. Übersicht über die möglichen Abbauarten der Organismen

Einem Vorschlag HENRY POTONIÉS folgend unterscheidet man 4 Hauptarten des Vergehens toter Organismen, und zwar Verwesung, Vermoderung, Vertorfung und Fäulnis. Entscheidend für die Einteilung ist die Möglichkeit verschiedenartiger Sauerstoffeinwirkung, sowie die Frage, ob sich die Vorgänge anfangs in einem sauren oder  $\pm$  alkalischen Medium vollziehen (R. POTONIÉ u. BENADE 1937).

1. Verwesung: Wir verstehen darunter den Abbau bei ungehindertem Zutritt von Luft und von Kleinlebewesen aller Art. Der Vorgang

ist in der Natur in kurzer Zeit beendet, z. B. bei den abgefallenen Blättern in den meisten Wäldern.

2. **Vermoderung**: Es ist dies ein Abbau durch Kleinlebewesen bei beschränktem, oft nur mangelhaftem Luftzutritt, wie z. B. bei dem „Moder“ in schlecht zugänglichen, wenig kultivierten Bergwäldern. Auch den Abbau toter Bäume oder stehengebliebener Stubben zählen wir hierher. Ferner die Humusbildung in Böden. Der Abbau dauert hier größenordnungsmäßig einige Jahrzehnte oder auch länger.

In der Literatur werden oft kritiklos die allerverschiedensten Vorgänge als Vermoderung bezeichnet, wodurch eine große Verwirrung hervorgerufen wird. Wir wollen für die Kohlenbildung nur den Abbau von Holz durch Pilze und die Vorgänge bei Moderbildung im Waldboden unter diesem Ausdruck verstehen (R. POTONIÉ u. STOCKFISCH, 1932).

3. **Vertorfung**: Diesen Vorgang haben wir in reiner Form unter der Oberfläche eines lebenden Moores vor uns. Als wesentlich fordern wir, daß die hier vorhandenen toten Organismen von Wasser umgeben sind und daß dieses Wasser durch gelöste „Humin-“ oder „Humalsäuren“ usw. gelb, braun oder dunkel gefärbt ist. Solche Wässer enthalten keinen freien Sauerstoff. Sie wirken reduzierend und sind erheblich sauer, wodurch im Gegensatz zur Fäulnis die Bakterientätigkeit erst eingeschränkt und dann vernichtet wird (R. POTONIÉ u. BENADE, 1937).

Zwischen der obersten lebenden Schicht eines Moores und der Schicht, in der die Vertorfung allein rein stattfindet, gibt es eine je nach dem Grundwasserstand verschieden mächtige Zwischenschicht, die aktuelle Schicht. In den meist kultivierten und damit absterbenden Mooren Deutschlands spielt diese  $\pm$  trockene Schicht oft eine große Rolle. Es bestehen hier aber nicht die reinen Bedingungen der Vertorfung. Lebende Moore, deren Pflanzeninhalt letzten Endes einmal Kohlen ergeben soll, können diese „Trockenschicht“ nicht dauernd zeigen. Trockenschichten bilden sich z. B. auch bei Verlangsamung der für die Flözbildung wichtigen Senkungsvorgänge oder bei Grundwassersenkung. Eine Weiterbildung des Torfes ist eben nur gegeben bei langsamer Landsenkung (vgl. z. B. TEUMER) oder anderswie bewirkter Hebung des Grundwasserspiegels (vgl. WEISSERMEI, 1923). Wir werden später darauf genauer eingehen.

4. **Fäulnis**: Unter Fäulnis verstehen wir den Vorgang, wie er im Faulschlamm (Sapropel und Gyttja, Halbfaulschlamm) auf dem Grunde des Wassers vor sich geht. Typisch ist dabei bei etwas tieferem stagnierendem Wasser wenig (Gyttja) oder fehlender (Sapropel) Sauerstoff. Die Reaktion ist schwach sauer oder neutral, gelegentlich auch schwach alkalisch. Deshalb spielen Bakterien eine große Rolle, beim Vollfaulschlamm durch anaerobe bakterielle Umformung und Reduktion, bei der Gyttja außerdem durch koprogene Umformung (WASMUND, 1930).

In den letzten Jahren wurde versucht, die Abbaumöglichkeiten toter Organismen andersartig einzuteilen. W. FUCHS benutzt z. B. die Reaktion des umgebenden Mediums dazu. Vom Standpunkt des Kohlenchemikers ist dies, glauben wir, unzweckmäßig. Verwesung und Vermoderung im beschriebenen Sinn geben keine typischen Kohlen. Wie wir später sehen werden, werden dadurch aber bereits gebildete Kohlen oder Vorstufen dazu verändert (Pyropissite) oder abgebaut (Oxyhumodile, vgl. R. POTONIÉ u. K. STOCKFISCH, a. a. O.). Die Vertorfung im hier benutzten Sinn findet nur bei saurer Reaktion statt, die Fäulnis dagegen nur in nahezu neutralem oder manchmal schwach alkalischem Zustand. Würde nämlich z. B. bei Fäulnis bei Unterwasserböden die Reaktion aus irgendwelchen Gründen stark sauer werden, so ginge diese in der Vertorfung verwandte Vorgänge über (Dy-, Tyrfopel in dystrophen Seen). Umgekehrt würde aus einer Vertorfung beim Übergang zur neutralen Reaktion je nach dem Sauerstoffgehalt des umgebenden Wassers eine Zersetzung oder eine typische Faulschlammbildung werden. Wenn also auch die Schlamme (Saprolithe) mehr planktogen sind, die Torfe (Humolithe) mehr aus phanerogamer Vegetation entstehen, kann doch aus phanerogamer Vegetation bald Torf, bald Schlamm werden (POTONIÉ-BENADE, a. a. O.).

Dies gilt alles nur für typische, wohl ausgeprägte Fälle. Es gibt in der Natur keine scharfen Grenzen. Aber nur die zwei großen Hauptvorgänge, die Vertorfung (Humifikation) und die Fäulnis (Saprofikation) geben die Hauptmenge der Kohle und ihrer Vorstufen. Daher seien diese überwiegend untersucht. Die Zwischenformen ordnen sich dann leicht in unser Versuchsmaterial ein.

## B. Vermoderung, Metahumifikation vom rein chemischen Standpunkt aus

FR. FISCHER und H. SCHRADER stellen die Entstehung der Glanzkohlen kurz so dar (z. B. 1922):

Pflanzenzellwände bestehen aus 70% Kohlenhydraten und 30% Ligninen. Das überwiegend aromatische Lignin soll abgesehen vom Verlust der Methoxyle nicht weiter zersetzt werden und in geologischen Zeiträumen unter Mitwirkung von Mikroorganismen in Braunkohlen und Steinkohlen übergehen. (Auf die Arbeiten WAKSMANS gehen wir später noch ein.) Die Kohlenhydrate dagegen sollen biologisch überwiegend abgebaut werden.

### 1. Experimentelle Grundlagen

ROSE und LISSE haben 1917 als erste analytisch festgestellt, daß Holz von Pilzen so zerstört werden kann, daß in einem gewissen Stadium das Lignin sehr stark angereichert erscheint. Diese Tatsache wurde sehr oft

bestätigt und nach den verschiedensten Richtungen hin erweitert. Mehr als Kuriosum sei angeführt, daß die Begründer der Lignintheorie erst nach vielen Jahren für diese Art des pflanzlichen Abbaues eigene Beispiele bringen konnten (Biochemische Zeitschrift 203/351 [1929]). Es war damals gar nicht leicht, die Ligninanreicherung in der Natur nachzuweisen, und die darauf fußende Kohlenbildungstheorie war also in den ersten Jahren eigentlich mehr ein Postulat.

In biologischen und forstkundlichen Schriften werden verschiedene Arten des Abbaues von Holz unterschieden: Weißfäule, Rotfäule, Grünfäule usw. (R. POTONÉ, 1926). Man unterscheidet auch die Korrosion von der Destruktion. Bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit der Mikroorganismen ist dies weiter nicht verwunderlich. Es sei nur angeführt, daß man unter dem Namen Weißfäule eine Art des Abbaues bezeichnet, bei der auswählend das Lignin zerstört werden soll und die Zellulose zurückbleibt. Man hat aber damit keine neue Kohlenbildungstheorie aufstellen wollen.

Wir haben, um uns selbst ein Bild von diesen Vorgängen machen zu können, die verschiedensten Arten von Vermoderung untersucht, auch solche, von denen von vornherein feststand, daß sie nie zur Kohlenbildung führen würden.

## 2. Vermoderung in Kulturwäldern

Von vornherein ist klar, daß wir in Kulturwäldern nie Ablagerungen erwarten dürfen, die in späteren Zeiten vielleicht einmal Kohlen geben können. Ich habe in den Wäldern nördlich von Heidelberg (Buntsandsteingebiet um den Weißen Stein) einmal über 100 morsche Bäume ausgezählt, um das Verhältnis von Rotfäule zu Weißfäule festzustellen.

	Rotfaul	Weißfaul
Birke	0	3
Buche	6	49
Eiche	5	38
Fichte	0	0
Föhre	5	9
Echte Kastanie	0	7
Lärche	2	1
Summe	18	107

86% der Fälle waren hier Weißfäule. Dabei wurde nur nach der Farbe und nach der Struktur unterschieden. Weißfaules Holz zeigt den zelligen Aufbau des Gewebes noch gut, rotfaules ist im Endstadium gestaltlos mulmig. Eine Anzahl Proben wurde chemisch untersucht, und zwar auf Lignin (Hydrolyse und Elementaranalyse) und den Vermoderungsgrad. (Berechnet aus dem Gewicht der Volumeneinheit von trockenem, zerstörtem und unzerstörtem Holz.)



## Mittelwerte:

Nr.	Material	Vermoderungsgrad	% Lignin
1—3	Weißfaule Eichen	71 %	30,0
4—5	Weißfaule Weiden	91 %	28,0
6—7	Rotfaule Eichen	77 %	28,0
8	„Grünfaule“ Eiche	85 %	28,0

Trotz des hohen Vermoderungsgrades haben wir in keinem Fall eine wesentliche Anreicherung irgendeines Bestandteiles feststellen können (vgl. auch R. POTONIÉ, 1930). In unseren Kulturwäldern wird schließlich alles ohne Rückstand in kurzer Zeit gleichmäßig zerstört. Etwas später stellte MARCUSSON das gleiche fest (1926).

### 3. Einige Beispiele für Lignin- und Zelluloseanreicherung in Holz

Es seien weiter hier zwei etwas ungewöhnliche Proben von altem Holz beschrieben, die 1926 nach einem großen Hochwasser im Überschwemmungsgebiet des Rheins gefunden wurden. Es waren das sehr alte, stark abgerollte Wurzelstücke von einer Eiche und einer Fichte. Die Holzstruktur war noch gut erhalten.

## Analyse:

	Vermoderungsgrad	% Lignin	% C	% H
Eiche	85	80	60,6	6,0
Fichte	80	46	54,8	5,8

Obwohl in beiden Fällen die Kohlenhydrate teilweise verschwunden sind, passen diese Stücke nicht zur Lignintheorie. Es müßten ja aus 100 Teilen ursprünglichem Holz rund 30 Teile Lignin zurückbleiben. Bei der Eiche z. B. haben wir nur mehr 15% organischen Rückstand. Vom ursprünglich vorhandenen Lignin sind also 60% zerstört worden. Für die Fichte ergibt sich ein Verlust von 70% des Lignins. In diesen beiden Fällen wird auch das Lignin abgebaut, und zwar etwa 1,5—3,8mal langsamer als die Kohlenhydrate. Unschwer läßt sich erkennen, daß der angestrebte Endzustand hier nur die vollständige Zerstörung sein kann.

Einige ergänzende Zahlen seien einer Arbeit von FRANZ FISCHER und R. LIESKE entnommen, weil wir daraus Schlüsse über den zeitlichen Ablauf dieses Abbaues ziehen können (1929).

Es wird die Analyse eines lebenden Adlerfarns und eines 1 Jahr alten vermoderten Wedels angegeben.

	% Asche	% Lignin
lebend	7,4	32,95
1 Jahr vermodert	15,2	53,05

Der Vermoderungsverlust läßt sich aus der Aschezunahme zu mindestens 50% schätzen. Etwa 20% des Lignins und 65% der anderen Bestand-

teile (überwiegend Kohlenhydrate) wurden dabei abgebaut. Der Ligninabbau erfolgt hier 4,6mal langsamer als der der Kohlenhydrate.

Weiter wurden im Versuch Fichtenholzstücke durch Hausschwamm abgebaut.

Alter	Vermoderungsverlust	% Lignin
lebend	0 %	28,0
260 Tage	44,5 %	52,1
300 Tage	56,8 %	57,9

Nach 260 Tagen sind mehr als 60% der Kohlenhydrate verschwunden. Lignin ist nach der einen, allerdings nicht ganz beweisenden Analyse (Kondensation — HILPERT), mengenmäßig nicht verändert. Nach 300 Tagen sind 74% der Kohlenhydrate und 15% des Lignins abgebaut.

Wertet man diese Versuche in dem Sinn mathematisch aus, daß man annimmt, daß weiter in gleichen Zeiten ähnliche prozentuale Umsätze erzielt werden, so erhält man als Mittel für den zu erwartenden Lignin-gehalt:

0	1	2	3	4	Jahre	Vermoderung
28	60	78	88	92	%	Lignin

In ganz kurzer Zeit wäre also das Ziel erreicht. Es folgt ganz ähnliches auch aus anderen Zahlen, die teils im Labor, teils in der Natur erhalten wurden.

(Für den Vermoderungsverlust errechnen sich etwa die gleichen Zahlenwerte.)

Angeführt sei aber noch, daß in der Natur Holz mit angereichertem Lignin ziemlich selten ist. Fast alle rotfaulen Hölzer zeigen keinen auswählenden Abbau, auch nicht bei sehr hohen Vermoderungsgraden.

Nach langem Suchen erhielt ich auch einmal eine Probe mit angereicherter Zellulose. (Buchenstamm aus dem Odenwald bei Neckarsteinach.) Vermoderungsgrad 84%, 90% hydrolysierbar, 10% Lignin. Die Verbrennung der Probe ergab 46,9% C, 5,24% H. Es waren hier also 95% des Lignins und etwa 80% der Kohlenhydrate abgebaut. Die Zersetzung des Lignins verläuft hier etwa doppelt so schnell als die der zuckerähnlichen Stoffe. Eine große Zahl anderer untersuchter weißfauler Hölzer ergab immer annähernd das gleiche Verhältnis von Lignin zu Zellulose wie lebendes Holz, trotz hohen Vermoderungsgrades. Die Zelluloseanreicherung ist eben eine sehr seltene Ausnahme (Sapperite im Braunkohlenstadium, POTONIÉ u. STOCKFISCH, a. a. O.). Als Kuriosum sei angeführt, daß man in Chile weißfaules Holz als Viehfutter benutzt. Es muß dort also häufiger sein als bei uns (KRASSA, 1932). Alles in allem ergibt sich also ähnliches, wie von R. POTONIÉ 1926 zusammengestellt worden ist.

Einiges über die mikroskopische Untersuchung solcher Holzproben sei angefügt. Sind die zu prüfenden Stücke noch jung (1—2 Jahre), so erhält

man gelegentlich Bilder, die trotz 50% Substanzverlust noch an lebendes Holz erinnern. Auch ältere Proben, z. B. die beschriebenen Holzstücke aus dem Rhein, zeigen (allerdings selten) noch gut die Zellstruktur.

Fast immer aber ergibt sich bei hohem Substanzverlust (70—80%) das Bild einer Ruinenstätte. Weißfaules Holz ist oft noch besser erhalten als das ziemlich gestaltlos gewordene mulmige rotfaule. (Derartige Überlegungen sind wichtig, weil der Vitrit der Steinkohlen die Zellstruktur manchmal noch sehr gut zeigt.)

Die Gestaltlosigkeit ist nicht allein durch den Abbau der Kohlenhydrate bedingt. Bekannt ist zwar, daß man Pflanzen schonend so verzuckern kann, daß das rückbleibende Ligningerüst dem unversehrten Zellgewebe ähnelt. Die Zellzerstörung ist aber meist dem in der Natur bei der Vermoderung auf die Dauer unvermeidbaren Ligninabbau zuzuschreiben.

Die Zellen alter Proben morscher, vermoderter Hölzer (10 Jahre) sind meist kaum mehr erkennbar. Im strikten Gegensatz dazu stehen Pflanzen, die Jahrtausende in Mooren lagen. Sie zeigen noch die feinsten Einzelheiten, auch in ligninfreien Fällen (z. B. Sphagnen).

Wir kommen noch wiederholt auf ähnliches genauer zurück.

\*

Schon 1930 ist LIESKE stark von verschiedenen Arbeiten abgerückt, in denen durch Untersuchung vom Sturm geknickter morscher Ästchen aus Anlagen usw. die Lignintheorie gestützt werden sollte. Niemand wird ja heute noch im Ernst glauben, daß Kohle auf solche Weise entsteht. Ergänzend sei weiter noch angeführt, daß in den besprochenen Fällen keine Eiweißanreicherung im Sinne der neuen Arbeiten WAKSMANS eintritt. Diese finden wir nur in Böden.

#### 4. Waldmoder

Die Moderbildung kann in Deutschland nur mehr an sehr wenigen abgelegenen Stellen in Bergwäldern ungestört von Kultureinflüssen untersucht werden. Es gibt eine große Literatur darüber. Leider ist ein ganz erheblicher Teil der gemachten Angaben wegen mangelhafter Bearbeitung ziemlich wertlos. Meist wird bei der Analyse wie folgt vorgegangen: Man hydrolysiert eine Probe mit etwa 70%iger Schwefelsäure oder 40%iger Salzsäure auf bekannte Weise, bezeichnet den dabei erhaltenen organischen Rückstand als Lignin und zieht viele Schlüsse daraus. Auch Torfe und Braunkohlen werden nur zu oft so untersucht. Das Lösliche wird in fast allen Fällen als Zellulose bezeichnet. Es ist klar, daß beide Angaben nur in Ausnahmen richtig sein können. Uns interessiert hier vor allem das Unlösliche. „Lignin“, das auf die vorher angegebene Weise bestimmt wird, enthält kondensierte Kohlenhydrate (vgl. die Arbeiten HILPERTS), Huminstoffe aller Art, Eiweiß, Harz, Wachse und Fette und

daneben, wenn überhaupt vorhanden, natürlich auch wirkliches Lignin. Selbst wenn bei solchen Analysen gelegentlich eine Methoxylzahl bestimmt wird, werden diese dadurch nicht brauchbarer.

Wir verstehen unter „Lignin“ immer die organische Substanz, die hinterbleibt, wenn man Proben, denen vorher mit heißem Wasser, mit verdünnten Laugen und mit passenden Extraktionsmitteln die Hemizellulosen, die löslichen Pektine, die Huminsäuren und die Harze entzogen worden sind, auf bekannte Weise schonend bei Zimmertemperatur mit Säuren erschöpfend hydrolysiert. Durch Stickstoffbestimmung kann man sich dann ein ungefähres Bild vom Eiweißgehalt des Rückstandes machen. Holzlignin ist fast frei von Eiweiß. So gewonnenes Holzlignin gibt etwa 60—65% C, 5—6% H. Als Analysenmittel geben wir an etwa 64% C und 5% H. Es werden aber auch kleinere Wasserstoffwerte beobachtet. Es ist uns bekannt, daß auch diese Methode nicht ganz einwandfrei ist. Oxydierte „Lignine“ sind laugelöslich (SCHRADER). Normales Lignin ist unlöslich. Weiter stört gelegentlich die von HILPERT gefundene Kondensation bereits gelöster Kohlenhydrate zu C-reichen Verbindungen und dann auch die von uns gefundene Kondensation niederer Lignine und oxydierter Zucker zu solchem, das dem Holzlignin in der Zusammensetzung ähnelt. Trotzdem halten wir die angegebene Methode für die augenblicklich beste.

\*

Ein kurzer Hinweis noch auf die von uns immer vertretene Ansicht, daß Lignine und Kohlenhydrate ihrer Bildung nach ganz eng zusammenhängen. Im vorausgehenden 5. Teil der Arbeit wurde darüber ja Näheres gebracht. SCHWALBE hat ähnliches gefunden (Ligninbildung aus Zellulose durch Sauerstoffzufuhr). Wir glauben, daß Lignin eine hochmolekulare Verbindung vorher teils oxydierter, teils unveränderter Kohlenhydrate zu Aromaten bzw. Hydroaromaten ist. Die Pektine sind die Zwischenglieder (EHRlich). RASSOW fand Pektine in jungem Bambuslignin. HILPERT brachte dann Anfang 1935 die Hydrolyse von Holzlignin.

Zu diesen und ähnlichen Angaben muß auch die Lignintheorie Stellung nehmen. Es ist dies geschehen durch LIESKE und WINZER (1931). Es werden in verschiedenen Pflanzen wie Schachtelhalmen, Löwenzahn und in einigen Laubblättern bis über 50% Unverzuckerbares gefunden. Es wird angegeben, daß die herbstlich braune Blattfärbung vom hohen Lignin Gehalt kommt. Dieses Lignin enthält nur ganz kleine Mengen Methoxylgruppen, z. B. Schachtelhalm etwa 1% gegen 15% normal bei Holzlignin. Weiter liefert es die bekannte Salzsäurephloroglucinreaktion. Infolgedessen soll es den von FISCHER und SCHRADER gestellten Voraussetzungen genügen. Pektine, die bestimmt eher Kohlenhydrate als Lignine sind, geben diese Reaktionen auch. Wenn wir darauf den gleichen Schluß anwenden würden, wäre die Lignintheorie so zu einer „Zellulose-

theorie“ und manches damit überflüssig geworden. Wir wissen heute bestimmt, daß die endgültige Lösung in dieser Richtung liegt. Es seien jetzt eigene Versuche mit Waldmoder angeführt.

### a) Biologisches und Geologisches über die Vermoderung

Wir schlossen den vorausgehenden Abschnitt mit der Bemerkung, daß vermoderte Baumästchen aus Kulturwäldern und ähnliche Präparate zum Studium der Kohlenbildung in der Natur gänzlich ungeeignet seien. Hier wollen wir uns „Urwaldresten“ zuwenden. FR. FISCHER und LIESKE haben aus dem Bayrischen Wald Proben beschrieben (1929). Es handelt sich um 7 Stücke Fichtenholz, die unter der Moosdecke lagen. In allen Fällen war das Zellgewebe noch gut erkennbar. Von einer Probe mit 85% Lignin werden Bilder von Querschnitten angegeben. Wir werden später sehen, daß diese Holzstücke vermutlich nur wenige Jahre der Vermoderung ausgesetzt waren (schätzungsweise etwa 3 Jahre). Es folgt dies auch aus in der gleichen Arbeit angegebenen Zahlen über Hausschwamm-Abbau von Fichtenholz, weiter aus Angaben über 1jährige vermoderte Adlerfarnwedel.

Würden ältere Proben (10—20 Jahre nach dem Tode) herangezogen worden sein, so hätte man nur gestaltloses Material gefunden im Gegensatz zu sehr alten Pflanzen aus Mooren und aus den Kohlen.

Kurz einige Analysen (Vermoderung steigend von  $W_1$ — $W_7$ ).

Probe	$W_1$	$W_3$	$W_6$	$W_7$
% Unverzuckerbares	31,1	39,2	73,9	85,6
$P_h$	4,6	5,4	6,0	6,0

Interessant und für uns wichtig ist, daß die Reaktion mit steigender Vermoderung immer neutraler wird.

Weiter wird angegeben, daß durch Tierfraß (Exkrememente von Insekten) in den Proben 1—3 rund 10% Kohlenhydrate mehr zerstört worden sind als durch die Pilze allein.

Bahnbrechende Arbeiten über den Abbau toter Pflanzen in Böden sind von WAKSMAN und seiner Schule ausgeführt worden (1927).

WAKSMAN untersucht die Bodenfauna und -flora und findet kurz folgendes: Kleinlebewesen in bunter Zusammensetzung führen die leicht angreifbaren Kohlenhydrate durch ihr eigenes Wachstum in kurzer Zeit in Körpereiß über. Nach dem Tode soll dieses dann mit Ligninen beständige Verbindungen (Kerne) geben, die den wesentlichsten organischen Bestandteil des Bodens bilden (Humus). Eiweiß entsteht also auf Kosten der Kohlenhydrate. Die verschiedenen Kohlenbildungstheorien

griffen diesen Gedanken auf, um die oft hohen Stickstoffwerte der Kohlen zu erklären. Wir sahen schon, daß für die Vermoderung von einzelnen Baumstämmen an der Luft usw. dieser Vorgang nicht zutrifft, ebenso auch nicht z. B. für den reinen Abbau von Holz durch *Merulius* usw. Vorweggenommen sei, daß für Humolithe diese Stickstoffanreicherung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß dagegen die Saprolithe hiermit in guter Übereinstimmung stehen. (Vgl. z. B. TERRES, POTONIÉ.) Wir kommen noch genauer darauf zurück.

Unsere Untersuchungen wurden 1927 ausgeführt. Die Proben stammen aus dem Wettersteingebirge, aus den Wäldern vom Partnachknie hinauf zum Schachen, also aus den Hängen des Oberrheintales. Es ist dies eine forstwirtschaftlich kaum ausnutzbare Gegend. Siedlungen gibt es nicht und Fuhrwerke können nicht in diese Wälder kommen. Seit dem Ende der Würmeiszeit, das allerdings für dieses Gebiet nicht genau festliegt, aber größenordnungsmäßig seit 10—20 000 Jahren, ist dieser Wald von Menschenhand kaum berührt worden. Auf alle Fälle konnte sich in diesem Wald in den von den Wegen abgelegenen Teilen der natürliche Gleichgewichtszustand herausbilden. Die Untergrundverhältnisse sind, was den Mineralgehalt des Bodens anbelangt, in dieser Gegend gut. Man kann das daran erkennen, daß der Pflanzenwuchs hier weit über die sonst in diesem Klima übliche Grenze hinausgeht (Frauenalpl). Die jährliche Niederschlagsmenge beträgt etwa das Dreifache der Ebene. Das Tal selbst ist von steilen Trogwänden früherer Gletscher eingefasst und durch hohe Berge vor Winden geschützt. Wir finden eine ungeheuer üppige, vielgestaltige Pflanzenwelt. Der Wald besteht aus Tannen, Arven (Zirbeln) und wenigen Fichten. Auf Lichtungen kommt auch Bergahorn vor. Nach oben hin folgen die Alpenrosen und die Beeresträucher.

Der Boden ist von einer stark wechselnden, im Durchschnitt etwa 30 cm mächtigen Moderschicht bedeckt. Gelegentlich aber kann man in Absturzgebieten bis zu 1 m mächtige Lagen finden, besonders in Gesteinsklüften, aber auch in alten Stubben. Der mineralische Untergrund ist Kalk, gelegentlich Lehm. Die unmittelbar darauf liegenden Moderschichten sind grau und sehr aschereich. Dann folgt eine große Mittelschicht, unten ist sie schwarz, nach oben wird sie langsam dunkelbraun und den Abschluß bildet die lebende Pflanzendecke.

Hauptsächlich wurden von uns solche Moderteile untersucht, die noch irgendwie erkennen ließen, daß sie auf Holz zurückzuführen waren. Vorausgeschickt sei kurz eine allgemeine Bemerkung über den Kreislauf des Lebens der Pflanzen in diesen Gebieten. Wir haben natürliche Wälder vor uns, und sämtliche Entwicklungsstadien sind in dem Ausmaß vorhanden, als es sich aus der mittleren Lebensdauer ergibt. Wir könnten also umgekehrt aus dem zahlenmäßigen Anteil irgendeiner Form ein Maß

über ihre Beständigkeit erhalten. Wir wollen nur das Schicksal der toten Bäume untersuchen. Selten brechen Bäume in der Vollkraft der Jahre nieder (Schneedruck, Lawine, Windbrüche, plötzliches Hochwasser nach Gewittern). Meist geht eine im Alter beginnende Erkrankung voraus. Die lebenden Bäume sind außen von vielen Flechten und Moosen bewachsen. Tote Bäume fallen auch in ihrem Inneren den zersetzenden Pilzen zum Opfer. Ist dann der Abbau so weit fortgeschritten, daß die mechanische Widerstandsfähigkeit klein geworden ist, so bricht der Baumrest nieder. Neben dem Wurzelstrunk liegt der vollständig vermorschte Stamm. Eingeschaltet sei, daß für Waldmoore bis hierher genau das gleiche gilt, z. B. R. POTONIE, Wanderbuch-Plagefenn. In einem Jahr ist beides von einem dicken Moospolster überzogen und nach außen hin ist nichts mehr von totem Material zu sehen. Um so emsiger ist die Abbauarbeit der Kleinlebewesen unter dieser lebenden Decke. Pflanzen und Tiere der aller- verschiedensten Arten sind rastlos damit beschäftigt, das tote organische Material letzten Endes in ihre eigene lebende Körpersubstanz umzuwandeln. Wir sehen dann im natürlichen Wald alle Zwischenstufen vom frisch gefallenen vermoderten Stamm hinweg über die noch gut erkennbaren, von Moospolstern überzogenen Zwischenstadien bis zu den immer kleiner werdenden und zuletzt verschwindenden Endformen. Dieser ganze Vorgang vom Niederbrechen eines alten Baumes bis zum vollständigen Verschwinden dauert größenordnungsmäßig 30 Jahre. Ein alter Förster, den wir deshalb fragten, meinte: der Regen wasche eben in dieser Zeit das ganze in den Boden hinein.

In manchen Kulturwäldern kann man gute Anhaltspunkte über die zur vollständigen Vermoderung notwendige Zeit finden. Kommen wir in einen jungen Wald, in dem die Wurzelstrünke der letzten Generation nicht alle ausgerodet wurden, so finden wir leicht, daß diese noch etwa im Mittel 30 Jahre lang bemerkbar bleiben.

Neben den erkennbaren Holzstücken besteht nun der Boden der Gebirgswälder, wie schon angegeben, aus einer dicken, vollkommen gestaltlosen Moderschicht. Wie alt ist nun diese im Mittel? Aus unseren Beobachtungen folgt, daß auch sie nur wenige Jahrzehnte erreicht. Wir haben ja in diesen Naturwäldern ein vollkommen eingespieltes Gleichgewicht. Jährlich fällt eine gewisse Menge organisches Material (Nadeln, Blätter, Ästchen) zu Boden. Das Moos und andere Bodenpflanzen sterben in den unteren Abteilungen ab. Bekanntlich findet weiter ein Abbau statt. Aus dem Boden strömt Atmungskohlensäure. Es gibt umfangreiche forstwissenschaftliche Messungen über die beiden Vorgänge, z. B. MEINECKE: „Die Kohlenstoffernährung des Waldes“. Daraus folgt, daß Aufbau und Abbau sich die Waage halten.

In den Gebirgswäldern finden wir im Mittel etwa 30 cm Moder. Eine Abschwemmung von Humus wie in manchen Waldmodergebieten findet hier, wie wir ausdrücklich bemerken möchten, nicht statt. Humose Wässer fehlen vollständig. Alle die vielen Bäche sind vollkommen klar und auch in dicken Schichten hellblau bis hellgrün durchsichtig. Nehmen wir einmal an, daß die Lignintheorie streng gelten würde, dann würde sich aus dem Anfall an Nadeln, Laub usw. im Laufe von etwa 10 000 Jahren errechnen, daß wir hier eine 7—10 m tiefe Schicht reinen Lignins bzw. seiner Abkömmlinge erwarten müssen. Aus den weiter unten angegebenen Moderanalysen folgt, daß aber das in der Moderschicht wirklich gefundene „Lignin“ höchstens einem Zeitraum von etwa 60 Jahren entsprechen kann. Wie wir später zeigen werden, ist diese Zeit in Wirklichkeit noch kürzer.

Hier schon sei darauf hingewiesen, daß man z. B. aus den Senftenberger Stubbenhorizonten (Braunkohlen) folgern kann, daß unter günstigsten Verhältnissen in vergleichbaren Zeiten (ca. 10—20 000 Jahren) große der Theorie entsprechende Kohlenmengen gebildet werden. Allerdings nicht durch Vermoderung in einem Wald, sondern durch Vertorfung in einem dauernd sich senkenden Gebiet. Treffend können wir den Unterschied zwischen der in kurzer Zeit alles abbauenden Vermoderung und der Vertorfung an den vielen kleinen verlandeten Seen und Mooren verfolgen, die im Alpenvorland in unmittelbarer Nähe der von uns untersuchten Fundstelle noch in großer Menge vorhanden sind. Der Wald mit den Moderschichten grenzt unmittelbar an die kleinen verlandeten Wasserflächen. Im Wald haben wir totes Material, das nur einige Jahrzehnte alt wird und dann ohne jeden organischen Rückstand verschwindet. Im nur wenige Meter entfernten Moor dagegen finden wir dicke Schichten, wo uns die Pollenanalyse ein Alter von etwa 10 000 Jahren beweist.

Wir schließen daraus, daß auch der Moder der „Urwälder“ nur ein sehr kurzlebiger Stoff ist und nie Kohle liefern kann. Man könnte einwenden, daß unsere natürlichen Wälder schon zu stark von der Kultur beeinflusst sind, daß auch dort die klimatischen Verhältnisse wegen des lang andauernden Winters ungeeignet seien zur Kohlebildung. Letzterer Einwand ist nicht ganz ausgeschlossen, da ja sowohl die Kohle aus dem Carbon sowie die aus dem Tertiär auf subtropisches Klima hinweisen. Es sei daher noch ein Beispiel angeführt, das von ARNOLD HEIM und ROBERT POTONIÉ (1932) beschrieben und bearbeitet wurde, und das die Kohle und Kohlenbildung in den abgelegenen Urwaldresten von Zentralsumatra betrifft.

Nach den Voraussetzungen der Lignintheorie müßten wir hier eigentlich große Moderlager erwarten, ähnlich wie sie zur Steinkohle- oder nach anderen Ansichten noch mehr zur Braunkohlezeit bei uns vor-



handen waren. Klima und Pflanzenwelt zeigen ja ähnliche günstige Verhältnisse.

In Wirklichkeit ist es aber ganz anders. Im allgemeinen hebt sich ganz Sumatra. Die geologische Voraussetzung zur Bildung größerer Moore fehlt. Aber auch Moder gibt es nicht. Im flachhügeligen Urwald verwesen die abgestorbenen Pflanzen hier so rasch, daß sich nicht einmal eine schwarze Humusschicht bilden kann. Unter einer Lage gefallener Blätter steht der Mineralboden an.

In den Überschwemmungsgebieten der Flüsse gibt es dort weiter eigenartige Sümpfe. Während der Hochwasserzeiten sammelt sich organisches Material an. In den Trockenzeiten dagegen wird es durch die Vermoderung wieder abgebaut, so daß sich Lager nicht ausbilden können.

Dies ist aber nicht so zu deuten, wie wenn in den Tropen durch den raschen biologischen Abbau begünstigt, Moore überhaupt nicht entstehen könnten. In lokal sinkenden Gebieten finden wir diese auch, unseren Erwartungen entsprechend.

H. POTONIÉ und KOORDERS (1909) beschreiben ein 9 m mächtiges Flachmoor. V. STEIGER gibt für die gleiche Gegend ein noch lebendes Moor an, das auf tertiärer Kohle wächst, „deren Entstehung heute noch fort-dauert“.

Ähnliche Beobachtungen liegen aus Borneo vor (l. c.) von H. HIRSCH: Landsenkung, Moorbildung, Landhebung, Stillstand.

Wir müssen also alle Moderanalysen in dem Sinn ablehnen, daß sie einen Beitrag zur normalen Kohlenbildung liefern könnten. Später bei Beschreibung des „Trockenmoors“ werden wir zeigen, daß in Ausnahmefällen die Vermoderung, wie wir sie jetzt in den Wäldern finden, am Abbau schon bestehender Kohlenbildungen mitarbeitet. An gleicher Stelle werden wir auch auf andere Einwände eingehen.

## b) Eigene Untersuchungen

### Mikroskopische Untersuchungen

Im Mikroskop kann man den Unterschied zwischen Vermoderung und Vertorfung treffend erkennen. Im folgenden Abschnitt über die Vertorfung werden wir zeigen, daß eine ununterbrochene Reihe vom lebenden Holz bis zu 10 000 Jahre alten vertorften Stücken führt und daß dabei, wie auch in der Literatur oft angegeben, die Struktur bis in die feinsten Einzelheiten erhalten bleibt. Auf Mikrophotographien ist kein Unterschied zwischen lebendem Material und dem gleichen sehr alten festzustellen. Es ist natürlich auch uns bekannt, daß man im Moor gelegentlich Holz findet, das vor der Einbettung schon weitgehend durch Pilze abgebaut war und das dann in diesem Zustand erhalten geblieben ist. Aber auch die nicht verholzten Pflanzenteile, wie z. B. Sphagnen, behalten

in einem von uns untersuchten Fall 8000 Jahre lang ihre Struktur unverändert bei.

Den schärfsten Gegensatz dazu bietet uns der *Wald moder*. Nur ganz junge Stücke, die etwa wenige Monate oder ein Jahr in demselben sind, zeigen den Bau des Holzes und sie entsprechen wohl manchen Moderphotographien des Schrifttums. Uns interessieren aber nur die späteren Stadien, die dem Gleichgewicht entsprechen. *Moder*, der seinem Alter nach auch nur annähernd mit *Torf* verglichen werden kann, gibt es natürlich nicht, und so mußten wir Material untersuchen, das nur etwa 10—20 Jahre alt war. Es ist dies eine rotbraune bis schwarzbraune feuchte, krümelige Masse mit starkem Bodengeruch. Hellere Teile in derselben lassen Holz manchmal ahnen, gelegentlich sogar noch sicher erkennen. Weitaus die überwiegende Menge ist aber absolut gestaltlos. In den helleren Holzstückchen sehen wir, wenn sie älter als einige Jahre sind, kaum mehr erhaltene Zellgewebestücke. Gelegentlich kann man in jungen Proben natürlich auch solche finden. Immer aber haben wir weitgehend abgebaute, angegriffene Trümmerstätten vor uns. Oft findet man auch große Mengen rundlicher, teilweise zerfallener Gebilde. Es sind dies wohl Verdauungsrückstände holzerstörender Insekten. Immer wieder finden wir, daß diese Moderkrümel von reichstem, vielgestaltigem Leben durchpulst werden. Wurzeln höherer Pflanzen und Mycelien von Pilzen durchflechten sie mit feinsten Verästelungen. Kleinlebewesen kommen in ungeheurer Fülle vor. Dieses alles durchsetzt das tote Material und baut es ab zu Kohlensäure und Wasser. Beides wird sofort wieder vom Lebenden erfaßt und erneut in den großen Kreislauf hereingezogen. Die Wurzeln saugen die mineralischen Stoffe und die N-Verbindungen auf.

Wenn wir einen Querschnitt durch den *Moder* von oben nach unten betrachten, so sehen wir alle Übergänge von den eben abgestorbenen Lebewesen herab über braune Zwischenformen zur schwarzen gestaltlosen Erde, die dann in tieferen Schichten (etwa 20—30 cm) auch langsam ihres organischen Inhalts beraubt wird und in graue aschehaltige Formen übergeht, die selbst wieder an das anstehende Gestein oder an den eiszeitlichen Lehm grenzen. Nie finden wir in dieser schwarzen Masse irgendwie figurierte tote Elemente wie Holz oder gar Blätter, Farne, Moose, Beeren usw.

In der älteren mehr chemisch eingestellten Literatur über Kohlenpetrographie findet man dementsprechend gelegentlich den Hinweis, daß die Steinkohlen ebenfalls gestaltlos seien, von einigen Zellgewebsfragmenten, z. B. Fusittrümmern, abgesehen. Es wurde damals angegeben, daß die „Versteinerungen“ immer in den die Kohle begleitenden Tönen seien, von gelegentlichen Ausnahmen natürlich abgesehen. Heute wissen wir, daß dies nicht so ist. Wohl sehen wir auch heute bei oberflächlicher Betrach-

tung im Schriff weder Holzstruktur noch Kräuter usw., aber wir haben ja jetzt Methoden, um in Steinkohlen prachtvoll die Zellstrukturen erkennen zu können. In der Zwischenzeit haben wir auch die Übergänge kennen gelernt von den jungen Kohlen zu den älteren Formen (Magerkohlen) und wissen, daß dann im Anthrazit durch die starke Reifung usw. die Zellstrukturen langsam, fast restlos verschwinden. Glanzsteinkohlen enthalten also gut erkennbar nichtkorrodierte Holzzellen, auch andere Pflanzenteile, und zwar nicht nur wie früher verkohlte Fusite, sondern richtig regulär inkohltes Material. Sie können also deshalb schon nicht aus dem absolut gestaltlosen Urwaldmoder hergeleitet werden.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß die Tatsache, daß Steinkohle pflanzliche Zellstruktur zeigt, schon lange bekannt war, aber zwischendurch manchmal wieder vergessen wurde. Wir denken dabei z. B. an die GÖPPERTSchen Aschenskelette im vergangenen Jahrhundert, an die Präparate von LINK, WITHAM OF LARTINGTON u. a.

### Chemische Untersuchungen

1. Holzmoder aus dem Latschen- und Alpenrosengürtel (Wurzelstumpf):

Probe 1 obere Schicht 10 cm tief, teilweise noch lebend,  
 Probe 2 Mittel Schicht 20 cm tief, braunschwarz  
 Probe 3 untere Schicht 30 cm tief, schwarzbraun

Nr.	% Trocken- substanz	% Asche in Trocken- substanz	% Organische Substanz	% C	% H
1	31,4	5,1	29,8	53,5	6,2
2	43,2	51,8	20,8	49,8	7,2
3	41,5	58,2	17,4	52,8	7,8

Aus der Aschezunahme berechnet sich der Substanzverlust der 2. und 3. Schicht durch Vermoderung bezogen auf die erste Schicht zu mindestens 93—95%! Er kann aber auch weit höher sein.

Die Hydrolyse mit 72%iger  $H_2SO_4$  gibt als unverzuckerbar:

oben 76,0% der Tr.S. mit 4,3% Asche und 57,7% C, 6,03% H,  
 unten 53,0% „ „ „ 32,0% „ „ 56,3% C, 6,3% H.

Der Rückstand ist kein Holzlignin. Mit Laugen gibt er 1,5 und 11,5% lösliche Huminsäuren (Analyse derselben 58,2% C; 6,0% H; 15,0% Asche).

Stickstoff 1,5% N — lebendes Latschenholz 0,07% N —. Es entspricht das 10% Eiweiß (WAKSMAN).

Das Unhydrolysierbare möchten wir wegen seiner Elementarzusammensetzung nicht als Holzlignin ansprechen. Wohl sicher ist es ein Kondensationsprodukt unbeständiger Verbindungen, die im Laufe des biologischen Abbaues auftreten, vermutlich von oxydierten Kohlenhydraten.

Alle Holzmoderlignine des Schrifttums ohne Elementaranalyse, oder solche, die Werte unter 60—63% C ergeben, können kaum zur Stützung der Lignintheorie herangezogen werden.

2. Waldmoder (Holz nicht mehr erkennbar, wohl hauptsächlich aus Farnen, Beerensträuchern, Nadeln und Laub entstanden). Mittelwert von 4 Proben: 27,7% Tr.S.; 7,6% Asche; 53,3% C; 5,7% H neben 1,46% N.

Die Hydrolyse mit 72%iger  $H_2SO_4$  ergab im Mittel 69,9% Rückstand (58,7% C; 5,7% H; 2,1% N).

Wieder kein richtiges Lignin, aber etwa 14% Eiweiß. Mit Laugen konnten 12,4% Huminsäuren herausgelöst werden; 56,8% C; 5,4% H.

### 3. Analysen wenig vermoderter Hölzer.

Gesamtanalyse:

Fichte 49,7% C; 6,0% H; 0,8% Asche; 59,2% org. Subst.

Birke 57,3% C; 7,0% H; 4,5% „ ; 12,1% „ „ .

Hydrolyse:

	% Lignin + Eiweiß + Huminsäure	% C	% H
Fichte	59	53,8	5,0
Birke	39	63,2	5,7

Die Birke gibt hier also wirkliches Holzlignin, die Fichte nicht.

\*

Die von WAKSMAN gefundene Eiweißanreicherung ist also auch im Waldmoder festzustellen. Wirkliches Lignin enthält er aber bei fortgeschrittener Zersetzung wohl kaum. Er ist weiter, geologisch gesehen, sehr kurzlebig und wird ohne organischen Rückstand abgebaut.

\*

Weder in den Alpen noch in anderen Gebieten mit natürlichen Urwäldern haben wir bisher in Deutschland irgendwelche beachtenswerten Moderrückstände gefunden, die für die Kohlenbildung in Frage kommen könnten. Das gleiche gilt, wie schon erwähnt, auch für tropische Urwälder. Wir können daraus nur schließen, daß eben dieser Waldmoder in der hier beschriebenen Form für die Kohlenbildung keine Rolle spielt. Ein Geologe würde auch nie auf die Idee kommen, in solchen Gebieten nach Kohle bzw. den jüngeren Formen derselben zu suchen. Wir sehen in der Waldmoderbildung eine entfernte Parallele zur Bildung unserer Humusböden im Sinne der WAKSMANSchen Untersuchungen, sonst aber nichts. Waldmoder ist ein kurzlebiges Gebilde und wird im Mittel nur wenige Jahrzehnte alt.

## C. Die Vertorfung

Endlich kommen wir hier zu dem Vorgang, der wirklich der Bildung von Kohlen zugrunde gelegt werden kann. Zunächst wollen wir uns aus-

schließlich den Mooren zuwenden, deren Wasser sauer reagiert, also den Hochmooren und den Waldmooren bzw. Übergangsmooren. Bisher standen sich über die biologischen und chemischen Vorgänge in diesen Mooren zwei Meinungen schroff und unvereinbar gegenüber. Die ältere Ansicht der Geologen, fußend auf den Arbeiten von H. und R. POTONIE und anderen, sieht als Hauptmerkmal das Fehlen der sonst bald eintretenden bakteriellen Zersetzung an. Es ist zwar bekannt, daß auch diese Moore Kleinlebewesen in großer Zahl enthalten, doch spielen die durch diese bedingten Vorgänge nur eine ganz untergeordnete Rolle. Nur so ist es möglich, daß die Pflanzen erhalten bleiben. Große, mächtige Moore bilden sich dann, wenn während geologisch langer Zeiten in einem Gebiet eine Landsenkung eintritt und dabei der Grundwasserspiegel etwa entsprechend dem Pflanzenzuwachs ansteigt, weiter durch Verlandung geeigneter freier Wasserflächen.

Anders die Chemiker. Nach der Lignintheorie sehen sie in allen Mooren große Gärtöpfe. Kleinlebewesen in reichster Fülle sollen in kürzester Zeit, nach Laboratoriumsversuchen in etwa einem Jahre, alle Kohlenhydrate und damit Verwandtes abbauen. Nach neueren Ergebnissen können daraus auch teilweise Eiweißstoffe entstehen (WAKSMAN, 1930 u. a.: Die Torfbildung wird in erster Linie durch Bakterien bewirkt). Schon früher vertrat LIESKE ähnliche Ansichten (1930). Beachtenswert ist, daß in der angeführten Arbeit LIESKE als wichtige Vorbedingung für die Vertorfung angibt, daß die biologisch gebildeten Säuren nicht von strömendem Wasser weggeschwemmt werden dürfen. Er führt dabei als Modell die Füttersäuerung in einem Silo an. Auch hier wird durch die saure Reaktion ja die Verwesung und Vermoderung praktisch ausgeschaltet. Wir kommen darauf noch zurück.

Auch wird in der chemischen Literatur oft das Wort Vertorfung abgelehnt und dafür Vermoderung geschrieben. Das halten wir für entschieden falsch. Unter Vertorfung wollen wir den torfbildenden Vorgang verstehen und Vermoderung ist für uns das, was im Waldboden oder in pilzbefallenem Holz sich ereignet. Die Vertorfung liefert den beständigen Torf, die Vermoderung dagegen den sehr unbeständigen Bodenmoder.

Unsere Ansicht über die Entstehung des Moores entspricht streng keinem der vorher angegebenen Grenzfälle, wenn sie sich auch sehr eng an die Ansicht der Geologen anschließt. Die Kleinlebewesen sind ja so ungeheuer anpassungsfähig, daß sie ausnahmslos immer und überall, wo sich nur ein Minimum zur Fristung des kümmerlichsten Lebens bietet, dieses ausnutzen. Immer werden sich also einige aus ihrer großen Schar den vorhandenen Bedingungen anpassen können. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß überall deshalb merkliches Leben statthat und merk-

liche Umsätze dadurch erzielt werden. In vielen Fällen gelingt die Anpassung nur schlecht. Festhalten müssen wir aber, daß wir überall mit dem Leben und mit der Tätigkeit von Bakterien rechnen können.

Die Tatsache, daß in den Mooren im Gegensatz zur gesamten anderen Natur große Mengen von unter gewissen Umständen doch leicht assimilierbarem organischem Material angehäuft werden, sagt uns, daß hier eine Ausnahme vorliegt, der Abbau verhindert oder sehr stark verzögert wird. Dieses Besondere ist nun gar nichts anderes als die außerordentlich ungünstigen Lebensbedingungen, die das Moor den Kleinlebewesen bietet. Ihr Wachstum wird so gehemmt, daß es praktisch überhaupt keine Rolle spielt. Der Grund der Hemmungen ist viel umstritten. Wir sehen ihn in der sauren Reaktion ( $p_H$  3—4). Weiter wirken, wie bekannt, einige der Huminsäuren sicher keimtötend. Es gibt auch gegenteilige Ansichten im Schrifttum (z. B. TAYLOR, Fuel 6/351 [1927] und 8/230 [1928], vgl. dagegen z. B. KEPPELER).

Als Gegenbeweis wird oft angeführt, daß Torf oder Sphagnen im Laboratorium durch Schimmel oder ähnliche Pilze rasch abgebaut werden können. In der Natur ist dies aber nicht der Fall. Wir kommen noch darauf zurück. So trifft es auch nicht zu, daß die Torfmoose schwer zersetzlich sind, wie man auch gelegentlich liest. Sie können unter passenden Umständen von Mikroorganismen ebenso schnell zersetzt werden wie andere Pflanzen, natürlich nicht im Moor. WAKSMAN stellte dies ebenfalls fest (1930).

Zahlenmäßig können wir also viele Bakterien im Moor erwarten, trotzdem es uns praktisch steril erscheint. Die Verhältnisse in der allerobersten lebenden Schicht sind natürlich andere.

### 1. Bakteriologisches

Zunächst einige Zahlen über die Menge von Kleinlebewesen in Böden.

1 g Gartenerde	enthält etwa	$4,3 \cdot 10^6$	Bakterien,
1 g Wiesenerde	„ „	$4—16 \cdot 10^6$	„
1 g Ackererde	„ „	$10 \cdot 10^6$	„
1 g Waldmoder	„ „	$30 \cdot 10^6$	„

Es sind das alte Zahlen, die vor mehr als 30 Jahren gewonnen wurden. Heute hat man etwa 1000mal höhere Werte und weiß zudem ganz sicher, daß noch viel mehr Lebewesen in der Erde enthalten sind (ultravisible Viren). In ganz runden Zahlen wollen wir nur festhalten, daß Kulturböden ca. 1 Milliarde Bakterien pro Gramm enthalten.

Wie steht es nun mit dem Moor? Vor kurzem noch bekämpften sich zwei Meinungen aufs heftigste.

Jetzt haben wir Zahlen von den Bakteriologen A. C. THAYSEN, W. E. BAKES und H. I. BUNKER (Fuel V, 218 [1926]).

	I	II	III
Oberfläche des Moores dicht			
unter der Vegetation	0	19 200	200
1 Fuß tief	60	460	104
2 Fuß tief	30	90	100
3 Fuß tief	6	1 500+	240+
4 Fuß tief	9	4	0

I = Pilze pro Gramm Torf,

II = Bakterien auf 1 g Torf entwickelt auf Agar bei 37°,

III = Bakterien auf 1 g Torf entwickelt auf Gelatine bei 18°.

Es ist möglich, daß die beiden mit + bezeichneten Proben beim Sammeln infiziert wurden.

Mit Glukose-Agar konnten bei 37° keine anaeroben Mikroorganismen festgestellt werden. Nur in den obersten Schichten finden sich zellulosezerstörende Bakterien. Auch WAKSMAN stellt fest, daß es 70 cm unter der Mooroberfläche keine zellulosezerstörenden Organismen mehr gibt (1930).

Hier sind naturgemäß längst nicht alle Lebewesen erfaßt, aber größenordnungsmäßig haben wir bestimmt ein richtiges Bild. THAYSEN gibt an, daß Pilze und Bakterien beim Zelluloseabbau des Moores keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen können. Es gäbe in den Tiefen des Moores wohl Zellulose, aber keine diese abbauenden Organismen. Nach ihm spricht der bakteriologische Befund gegen die Lignintheorie, der chemische uns unverständlicher Weise dafür. Diese Zahlen zeigen uns, daß Torf größenordnungsmäßig eine millionmal weniger Bakterien als normale Erde enthält. Braucht nun Waldmoder zur Bildung oder auch, wenn wir so wollen, zur Zerstörung etwa 10 Jahre, so müßte dem entsprechend kleineren Bakteriengehalt nach das Moor etwa 10 Millionen Jahre dazu brauchen, vorausgesetzt, daß die anderen Bedingungen gleich sind. Wir wissen jedoch, daß es gar nicht dazu kommt, denn in dieser ungeheuer langen Zeit ist der Torf ja längst von selbst, wie wir es aus der Geologie wissen und wie aus den Arbeiten von BERGIUS von der chemischen Seite her folgt, zu Kohle geworden, und diese wird ja bekanntlich von Bakterien kaum mehr zersetzt.

LIESKE meint gelegentlich, daß eine normale Vertorfung überhaupt ausgeschlossen wäre, wenn die zellulosezerstörenden Bakterien so wirksam wären, wie man sie aus Laboratoriumsversuchen kennt. Es könnte dann zu keiner Ansammlung von totem Pflanzenmaterial kommen. Immerhin meint er, könne es aber doch Organismen geben, die im Moor in sehr langen Zeiträumen, sei es auch nur durch ihre Stoffwechselprodukte (Säurehydrolyse) die Zellulose angreifen.

Die allerersten noch lebenden Schichten des Moores enthalten natür-

lich Bakterien in großer Zahl und diese entfalten auch ihr Leben so, wie wir es an anderen lebenden Pflanzen beobachten können.

Kurz sei der Vollständigkeit halber die Ansicht von THIESSEN und JOHNSON (1930) eingeschoben. Rein biologisch unterscheiden sie 3 Abschnitte im Moor:

1. In der obersten Schicht arbeiten die allerverschiedensten Tiere und Pflanzen dahin zusammen, totes Material in einen mehr oder minder erweichten Zustand überzuführen.

2. Übergangsschicht mit Bakterien und Strahlenpilzen. In dieser Zone häufen sich manche Pflanzenstoffe, namentlich Lignin und Zellulose an.

3. Dauerzustand mit nur anaeroben Bakterien. Diese kommen in allen Tiefen des Moores vor. Lignin und Zellulose verschwinden und Humine entstehen. Woraus, das folgt allerdings nicht aus den umfangreichen Analysen.

\*

In einer sehr interessanten Arbeit behandeln WEIGELT und VOIGT (Halle, 1934) die Leichenfelder in der Braunkohle des Geiseltales. Die Gründe für die vorzügliche Erhaltung des angegebenen Materials sehen sie im Sauerstoffabschluß, im Fehlen von Bakterien und Aasfressern. In kleinen, lokalen Senken trat eine rasche Fixierung (durch die Huminsäuren) ein. Die chemischen Vorgänge sollen noch näher untersucht werden. Bemerkenswert ist von unserem Standpunkt, daß viele organischen, tierischen Stoffe gefunden wurden, die auch bei rezenten Lebewesen vorkommen.

\*

Es steht also fest, daß unter der Oberfläche lebender Moore praktisch die Bakterien keine Rolle mehr spielen, soweit es den Stoffumsatz anbelangt. Zwar ist die Oberflächenschicht selbst reich belebt, und man könnte immerhin noch ausweichend annehmen, daß bereits in dieser die „Moorgärung“ vor sich gegangen sei. Aber auch das ist nicht der Fall, denn viele Analysen aus dem Schrifttum und auch eigene ergeben, daß praktisch kein Unterschied in der Zusammensetzung der obersten Schicht und des Torfes in etwa 20—30 cm Tiefe besteht.

Man findet manchmal die Angabe, daß das Moor wohl in mittleren Schichten sehr arm an Kleinlebewesen ist, daß aber tiefere Schichten wieder stark belebt seien. Es gibt auch gegenteilige Ansichten. Man kann hier denken, daß man in diesen Ausnahmefällen vielleicht in ein Wasserpolster (Schwingmoor) geraten ist, oder vielleicht in strömendes Grundwasser, das direkt auf der wassertragenden Schicht aufliegt. Nach einer Mitteilung von R. POTONIÉ ist es auch möglich, daß man in solchen Fällen die Proben nicht mehr aus einem Hochmoor, sondern aus darunter liegendem Faulschlamm entnommen hat. Es ist bekannt, daß bei der Bildung dieser Gesteine Kleinlebewesen eine große Rolle spielen und daher hier in



günstig gelagerten Fällen vielleicht noch in Dauerzuständen vorhanden sind.

\*

Folgendes ist das Bild, das wir uns über den biologischen Teil der Torfentstehung (saure Moore, Hochmoore, Waldmoore) machen können, zu dem im nächsten Abschnitt die chemischen Unterlagen angegeben werden. Totes Pflanzenmaterial kommt im lebenden Moor in kurzer Zeit ins sauer reagierende Wasser. LIESKES Bild von der Futterkonservierung trifft hier gut zu, allerdings mit einigen Änderungen. Bei der Grünfuttermgewinnung im Silo wird der weitgehende Abbau der Nährstoffe durch eine vorherrschende Milchsäuregärung verhindert. Durch diese sind für praktisch alle anderen schädigenden Kleinlebewesen so ungünstige Lebensbedingungen geschaffen, daß sie keine merkliche Rolle mehr spielen können. Im Moor liegt natürlich keine Milchsäuregärung vor. Trotzdem wird aber durch eine hohe Säurestufe das Bakterienleben gehemmt und die vorhandenen Keime bringen keinen merklichen Stoffumsatz mehr hervor. Woher kommt nun die „Moorsäure“ und was ist sie chemisch? Offenbar entsteht sie auf biologischem Wege durch eine schwache Oxydation von Kohlenhydraten. Der Stoffumsatz ist dabei sehr klein. Es entsteht nicht einmal ein merklicher Stoffverlust. Wir werden sehen, daß diese Anoxydation für die Huminsäurebildung wichtig ist.

Wir nehmen also an, daß in der obersten Schicht durch Mikroorganismen Kohlenhydrate in kleiner Menge zu Säuren oxydiert werden. (Es sind das die Säuren, die das Moorwasser gelb oder dunkel färben.) Sie bewahren das gesamte andere Pflanzenmaterial vor weiterer Zersetzung (vielleicht beschleunigen sie katalytisch auch die Inkohlung?). Zuletzt gehen diese Zuckersäuren dann selber auch in Huminsäuren über.

Mit dieser gut beweisbaren Ansicht ist der früher im Schrifttum so oft hervorgehobene große Unterschied zwischen der Lignintheorie und den Ansichten der Geologen über Moorbildung vollständig überbrückt. Im Schrifttum wird aber leider nie oder kaum das Gemeinsame hervorgehoben, sondern in ungeeigneter Form das bis jetzt noch Trennende. Auf der angegebenen Grundlage aufbauend ist es leicht, alles was bisher über die Kohlenbildung (Humolithe) experimentell gesichert ist, einheitlich darzustellen. Nochmals sei aber ausdrücklich eingeschaltet, daß das hier Angegebene nur für saure Moore gilt ( $pH$  3—4). Auf andere kommen wir später zurück.

## 2. Chemisches

### a) Untersuchungen aus dem Schrifttum

Der Hauptinhalt der Lignintheorie ist, daß im ersten Teil der Kohlenbildung Kleinlebewesen die Kohlenhydrate zerstören, das Lignin vorzugs-

weise anreichern und unverändert zurücklassen. Durch Kulturversuche geeigneter Pilze konnte von verschiedenen Seiten gezeigt werden, daß in einigen Jahren dieser Vorgang beendet ist. Vor etwa 15 Jahren war es noch schwer, Beispiele für diesen auswählenden Abbau von Pflanzen zu finden, denn in der Natur ist es ja tatsächlich so, daß die überwiegende Mehrzahl von Kleinlebewesen beim Abbau der Pflanzen alle Stoffe etwa gleichmäßig erfaßt. Heute wissen wir genau, wie in den vorausgehenden Abschnitten gezeigt wurde, wo wir die seltene Ligninanreicherung jederzeit finden können. Wenn LIESKE jetzt den entgegengesetzten Standpunkt annimmt und bestreitet, daß Lignin und Kohlenhydrate gleichmäßig abgebaut werden können (1930), so ist das unverständlich. Jahrelang war es ihm nicht möglich, selbst für seine Theorie passende Beispiele anzugeben.

Um die Lignintheorie zu stützen, findet man im Schrifttum viele Untersuchungen von Moorquerschnitten. Von oben nach unten nimmt das Verzuckerbare ab und die unlöslichen Rückstände demgemäß zu. Die Methoxylgruppen nehmen teils zu, teils ab. Nur eines von vielen Beispielen möchten wir hier zergliedern, weil es immer wieder als unwiderleglicher Beweis für die Richtigkeit der Lignintheorie herangezogen wird. Es betrifft die bekannten Untersuchungen aus dem **V e l e n e r** und **L a u c h h a m m e r M o o r** (1920) von **FRANZ FISCHER**, **HANS SCHRADER** und **A. FRIEDRICH**.

	Tiefe	Asche	% OCH <sub>3</sub>	in hochkonz. HCl unlös- lich	NaOH 20° löslich	Bi- tumen
Velener Torf 1	0 m	1,8	0,49	29,5	11	2,0
„ 2	0,9 m	1,7	1,22	58,0	20	4,9
„ 3	1,8 m	1,8	1,67	72,5	35	7,7
Lauchhammer Torf 3	zunehmende Tiefe	7,1	2,97	74,5	—	5,3
„ 4	„	6,8	2,73	77,5	—	6,3
„ 5	„	6,6	1,66	84,5	—	12,2

Leider fehlt in der Abhandlung zunächst der notwendige Hinweis darüber, daß das Pflanzenmaterial im ganzen untersuchten Bereich gleich blieb. Es ist natürlich klar, daß der Übergang von einem Niedermoor (Verlandungszone) zum Bruchwald und von dort zum Sphagnumhochmoor von sehr wesentlichem Einfluß auf die gebildeten Rückstände sein muß. An anderer Stelle machen aber **SCHNEIDER** und **SHELLENBERG** einige Angaben über die pflanzliche Zusammensetzung der oben angegebenen Torfarten (1920).

**V e l e n e r T o r f** ist ein „Moos-, Schilf-, Seggen- oder Schneidentorf“. 1. Oberer Moostorf, fast unzersetzt, wenig Holz; 51,3% C; 5,2% H.

2. (0,9 m) 54,5% C; 5,2% H, meist zersetzte Holz- und Pflanzenteile enthaltende Masse.
3. (1,8 m) Über speckiger Grundsicht Reste von Holz und Schilf.

Wie man daraus sofort sieht, haben wir einen vollständigen Verlandungszyklus vor uns. Unten Niederungsmoor, Specktorf, dann der Wald des Übergangsmoores und oben dann das Sphagnumhochmoor. Es ist natürlich klar, daß das Übergangsmoor mehr Lignin und Methoxygruppen ergeben muß, als der Sphagentorf. Das Profil ist also nicht im Sinne der Lignintheorie als Beweis heranzuziehen.

An der gleichen Stelle werden auch über die Pflanzenwelt des *Lauchhammer Torfes* Angaben gemacht.

Probe 3. Bröcklige Masse, die neben Wurzeln gut erhaltene Holzstücke aufweist.

Probe 4. Neben den Bestandteilen von 3 auch noch moosartige Teile, schilfartige Bänder und weiße Wurzeln.

Probe 5. Ähneln 4 neben noch gut erhaltenen Holzstückchen.

Oben haben wir also viel Holz und nach unten kommt Schilf dazu. Die obere Schicht entspricht also wohl dem Bruchwald des Übergangsmoores, die untere dem noch verlandenden See, also dem Schilfstadium des Niederungsmoores. Daß oben mehr Holz (Methoxygruppen) ist als unten, ist eben durch die Entstehung bedingt. Wir halten auch dieses Beispiel aus dem gleichen Grund wie das vorige nicht für beweiskräftig.

Aber selbst wenn wir einen Querschnitt hätten, der auf große Strecken aus gleichmäßigem Pflanzenmaterial bestünde und die oben angeführte Zu- und Abnahme verschiedener Stoffe zeigen würde, so würde das unseres Erachtens nichts, weder für noch gegen die Lignintheorie, beweisen. Nehmen wir an, daß die ganzen Pflanzen die Kohle liefern. Auch dann müßten wir eine Abnahme der Kohlenhydrate von oben nach unten finden, denn aus ihnen entstehen ja die Huminsäuren. Damit muß notgedrungen das Unverzuckerbare zunehmen, wenn auch für reines Lignin diese Anreicherung nicht groß ist. Aus einem Nadelholz würden wir einen Torf erwarten, der aus 36% Lignin, 58% Huminen und 6% anderen Bestandteilen (Harze, Eiweiß) besteht. Ein Laubholz würde im Endzustand etwa 40% Lignin, 52% Humine und 8% andere Bestandteile zeigen. Dabei würde der Gesamtrückstand etwa 75—80% des Ausgangsmaterials betragen. Wir kommen darauf noch zurück.

Kurz sei aber noch gezeigt, daß das vorher angegebene Beispiel des *Velener Torfes* auch mit unserer Ansicht über die Kohlenbildung in Einklang steht. (Für das *Lauchhammer Moor* fehlen die Huminsäurewerte, deshalb ist dafür die Rechnung nicht ausführbar.)

Für unsere Zwecke berechnen wir jetzt aus der angegebenen Tabelle die folgenden Zahlen:

	Kohlenhydrate	Huminsäuren	Lignin
Oben	71%	11%	16%
Mitte	42%	20%	33%
Unten	28%	35%	30%

Der Ligninwert ist unter der Annahme gerechnet, daß ursprüngliches Lignin im Torf keinerlei laugelösliche Stoffe gibt. (Lignin = Unverzuckerbares — Huminsäuren — Bitumen.)

Die obere Schicht, die dem Sphagnetum entspricht, enthält von Anfang an etwa 15% Kohlenhydrate mehr und 15% Lignin (= Unverzuckerbares) weniger als die zwei unteren holzreichen Schichten, die einem Übergangsmoor (Waldmoor) entsprechen. Beim Übergang von der oberen zur Mittelschicht verschwinden 29% Kohlenhydrate, und es entstehen 9% Huminsäuren, welche nach unserer Formel 13% Zellulose entsprechen. Die Differenz  $29 - 13 = 16$  kann dem Kohlenhydratüberschuß der ersten Schicht etwa gleichgesetzt werden.

Gehen wir von der Mitte nach unten, so werden die Verhältnisse einfacher, da wir etwa gleiches Pflanzenmaterial haben. Es verschwinden 14% Kohlenhydrate, und es entstehen 15% Huminstoffe. Theoretisch hätten wir bei ganz gleichem Pflanzenmaterial einen Verlust von 19% Kohlenhydraten erwartet. (Über die liegendste Schicht, den Lebertorf, der hier vermutlich zu erwarten ist, fehlen nähere Angaben.) Wir sehen also, daß dieser Hauptbeweis für die Lignintheorie auch in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen steht.

Hinweisen möchten wir hier nur darauf, daß die Tatsache, daß auch sehr tief unter der Mooroberfläche Zellulose und andere Kohlenhydrate vorkommen, im striktesten Widerspruch mit der ursprünglichen Lignintheorie steht. Weder das mumifizierte Holz noch gelegentlich zurückbleibende Zellulosespuren vermögen das zu erklären, denn es zeigt sich, daß die erhalten gebliebenen Kohlenhydrate im ganzen Moor gleichmäßig in den einzelnen Ebenen verteilt sind. Man könnte allerdings natürlich jede einzelne Pflanze als „Mumie“ bezeichnen, aber dann bliebe ja für den „regulären“ Torf absolut nichts mehr übrig. Wir müssen daran festhalten, daß die Kohlenhydrate im Moor immerhin größenordnungsmäßig bis zu 10000 Jahre alt sind, während der Versuch mit den bekannten holzzerstörenden Pflanzen (Merulius, Polyporus) in Natur und Versuch ergibt, daß in wenigen Jahren nur mehr Zellulosespuren vorhanden sein können.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf ausführliche Analysen von WAKSMAN hingewiesen (1930). Es wird dort mit Recht manche „Analyse-methode“ als unzweckmäßig abgelehnt. Wir sind aber auch mit der von WAKSMAN angewandten Untersuchung nicht ganz einverstanden. Es fehlt

dort die Trennung zwischen Lignin und den Huminsäuren und vor allem die Elementaranalysen. Ein Hochmoor von 6 m Mächtigkeit wird untersucht, dessen unterste Schicht Specktorf (Lebertorf) ist. Etwas gekürzt die dort angeführten Zahlen:

Tiefe	P <sub>h</sub>	„Bitumen“	Hemizellulose	Zellulose	„Torflignin“ gefunden.	Lignin berechnet	Protein	Asche
1— 8 cm	4,1	3,8	26,5	16,7	27,2	27,2	4,1	2,0
8— 20 cm	4,0	4,5	25,2	14,7	29,2	29,6	4,3	1,1
20— 30 cm	3,9	4,6	24,6	16,0	28,9	29,0	5,1	1,1
30— 46 cm	3,9	4,6	22,3	13,7	32,2	32,4	5,2	0,9
46— 61 cm	3,7	6,1	18,5	14,7	33,2	34,4	4,8	1,1
183—214 cm	4,5	7,1	15,9	15,6	37,4	37,0	4,4	1,0
460—480 cm	4,7	9,2	12,7	11,9	44,8	42,8	4,7	1,1
550—580 cm	5,2	11,0	6,0	5,1	54,1	—	11,5	2,8

Unter „Torflignin gefunden“ ist die Summe aus Lignin und Huminsäure verstanden.

Die folgende, von uns stammende Reihe „Lignin berechnet“ wird unter der Annahme gefunden, daß das wirkliche Lignin gleichbleibt und die von Schicht zu Schicht verschwindende Zellulose und Hemizellulose nach unserer Formel in Huminsäure übergeht. 100 Teile Zellulose geben 75 Teile Huminsäuren, 100 Teile Hemizellulose etwa 70 Teile. WAKSMANS Analysen passen also ausgezeichnet zu unseren Ergebnissen. Die „Lignin-anreicherung“ ergibt sich so als gar nicht bestehend. Wir haben dieses Beispiel nur deshalb gebracht, um nochmals zu zeigen, daß Zahlen, die oberflächlich betrachtet, zugunsten der Lignintheorie sprechen, in diesem Sinne nicht beweiskräftig sind. Es sind uns keinerlei auswertbare Hochmooranalysen bekannt, die gegen uns sprächen.

Kurz noch sei auf einige andere damit zusammenhängende Angaben im Schrifttum eingegangen.

Als erstes die vielumstrittenen Sphagnen, die Bildner des Hochmoores der Jetztzeit. Sowohl chemisch als auch biologisch ist diese Frage oft angeschnitten und mit den widerspruchsvollsten Ergebnissen bearbeitet worden.

Erst eine biologische Bemerkung. Es ist für uns klar, daß kaum eine der uns bekannten Kohlen ihren Ursprung in Sphagnummooren haben dürfte. Diese Moostorfe sind eben nur charakteristisch für die allerletzte geologische Vergangenheit. Über die Art der Moore und Sümpfe, wie wir sie für die Entstehung der verschiedenen Steinkohlen und Braunkohlen

uns vorstellen, wird in einem späteren Abschnitt genauer eingegangen.

Über die chemische Natur der Bestandteile der Sphagnen ist man sich weiter durchaus nicht einig. Eine Gruppe von Untersuchern findet nur Kohlenhydrate und Verwandtes und leitet aus der Existenz des Sphagnumtorfes infolgedessen die Unrichtigkeit der Lignintheorie ab. Eine zweite Gruppe stützt diese Theorie dadurch, daß sie nachweist, daß die „Stämmchen“ dieser Moose Lignin, d. h. Unverzuckerbares mit kleinsten Spuren von Methoxylgruppen enthalten. ODEN fand sogar 75% Lignin. WAKSMAN korrigierte diesen Wert auf 7—10%. Auch wir haben uns dieser Frage zugewandt und konnten folgendes feststellen: Verzuckert man Sphagnen schonend, d. h. unter Vermeidung von Temperaturen über 20°, so zeigt sich meist, daß die erhaltenen Rückstände ihrer Elementarzusammensetzung nach nicht vom Ausgangsmaterial abweichen, selbst wenn man die Hydrolyse sehr weit treibt. Lignin in dem Sinn, wie es im Holz enthalten ist, ist also in Sphagnen nicht vorhanden. Die Spuren von den Methoxylgruppen sind wohl nur auf Pektine zurückzuführen. Die Ansicht, daß Sphagnen weitgehend aus Kohlenhydraten und damit verwandten Stoffen zusammengesetzt sind, besteht also zu Recht. Wir wissen natürlich auch, daß man, wenn man Sphagnen weniger schonend verzuckert, Rückstände erhalten kann, die etwas mehr Kohlenstoff enthalten, unter Umständen sogar ihrer Zusammensetzung nach dem Holzlignin nahe kommen. (Vgl. z. B. die Analysen von STADNIKOW und BARYSCHEWA [1930] oder die neueren Arbeiten von HILPERT [1935].)

Um nun um diesen für die Lignintheorie etwas unbequemen Sphagnumtorf herumzukommen, nahm man an, daß die Kohlenhydrate dieser Moose aus unbekanntem Gründen ungeheuer widerstandsfähig gegen die Zersetzung durch Kleinlebewesen sein müßten und deshalb ausnahmsweise erhalten blieben. Dies ist aber auch zu Unrecht behauptet worden. Es sind wiederholt Versuche beschrieben (z. B. LIESKE), auch haben wir es selbst prüfen können, daß Sphagnen, die aus ihrer natürlichen Umgebung herausgenommen werden, im Laboratorium in ganz kurzer Zeit genau wie andere Pflanzen durch Kleinlebewesen, vor allem durch Schimmelpilze und ähnliches, angegriffen und zerstört werden. Daß sie im Moor viele Jahrtausende nicht angegriffen werden, ist nichts Besonderes. Es trifft dies aber nicht nur für diese Moose zu, sondern genau so für alle anderen mit diesen vorkommenden Pflanzen, wie man in lebenden Mooren ja leicht sehen kann. Gelegentlich im Waldmoder vorkommende Sphagnen verrotten dort in kurzer Zeit (einige Jahre) und werden wieder zu formlosem Humus.

Wenn wir also unsere Meinung zur Sphagnenfrage zusammenfassen, so lautet sie folgendermaßen: Diese Moose enthalten keinen dem Holzlignin irgendwie vergleichbaren Stoff. Die Tatsache, daß es Sphagnumtorf

überhaupt gibt, steht also im striktesten, unerklärlichsten Widerspruch zu der Lignintheorie. Weiter sind Sphagnen durchaus nicht besonders widerstandsfähig, sie werden im Gegenteil von Mikroorganismen unter geeigneten Umständen schneller als Holz abgebaut.

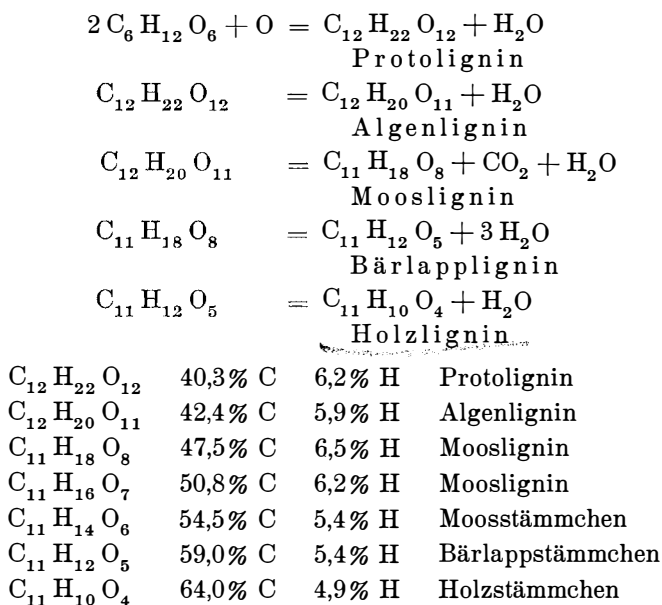
Im Zusammenhang damit möchte ich kurz auf eine Gruppe „Künstlicher Huminsäuren“ eingehen, die man oft für die Lignintheorie ins Feld führt. Man sagt, es seien keine Kleinlebewesen bekannt, die Kohlenhydrate so abbauen, daß daraus Huminsäuren entstehen. Alle „biologischen Synthesen“ der Huminsäuren seien mißlungen. Die gelegentlich im Schrifttum gemachten Beobachtungen, daß irgendwie einmal braune Kolonien auftraten, wird wohl niemand für die Kohlenbildung heranziehen wollen. Aber es gibt morsches Holz, das an Lauge braune Stoffe abgibt. Weiter hat SCHRADER festgestellt, daß Lignin durch Luftoxydation in stark alkalischem Zustande tief dunkel gefärbte Beizen liefert und deshalb für die Bildung von Huminsäuren in Frage käme. (Es ist möglich, daß ähnliches auch in der Natur vorkommt — vgl. Trockenmoor weiter unten.) Diese Einwände können wir nicht gelten lassen. Wir erwarten ja gar nicht, daß Kleinlebewesen in kurzer Zeit aus Kohlenhydraten Huminsäuren geben, wir behaupten genau das Gegenteil, indem wir in Übereinstimmung mit der Natur immer wieder feststellen, daß die Huminsäurebildung ein Vorgang sei, der Jahrtausende erfordert und nur durch die praktische Bedeutungslosigkeit der Mikroorganismen überhaupt möglich ist. Versuche, die also darauf hinzielen, biologisch in wenigen Jahren oder möglichst noch in kürzerer Zeit durch irgendeine Gärung usw. aus Kohlenhydraten braune Stoffe zu erzielen, stehen von vornherein im Widerspruch mit den hier untersuchten Torfhuminsäuren. Es ist uns im übrigen bekannt, daß man gelegentlich braune Lösungen erhalten kann bei Vorgängen, die der Flachmoorbildung ähneln (H. POTONIÉ, 1910). Doch darauf gehen wir erst später ein.

Es sind von uns Verfahren angegeben worden, die es gestatten, auf nichtbiologischem Wege, sondern durch chemische Reaktionen aus Zellulose und anderen Kohlenhydraten Stoffe in stöchiometrischer Ausbeute zu gewinnen, die die gleichen Eigenschaften wie natürliche Huminsäuren aufweisen. Wir möchten hier aber noch nicht mit Sicherheit eine chemische Gleichheit behaupten, da im Augenblick die Chemie der Huminsäuren noch viel zu unentwickelt ist, um Genaueres sagen zu können. Jedenfalls möchten wir aus der braunen Farbe und aus der Laugelöslichkeit allein (vgl. Alkalilignine) gar keine Schlüsse ziehen.

Die Anhänger der Lignintheorie behaupten immer, daß Lignin und Kohlenhydrate chemisch gänzlich verschieden seien. Die einen seien Aromaten, die zweiten Aliphaten. Wir stellten bereits 1926 eine Arbeits-

hypothese auf, die eine Verbindung zwischen den beiden großen Körpergruppen ermöglicht (BERGIUS, 1928).

Primär gehen in erster Linie alle Pflanzenstoffe deshalb auf Kohlenhydrate zurück, weil diese in allen Fällen die erste nachweisbare Stufe der Kohlenstoffassimilation sind. Durch intramolekulare Oxydationen und Reduktionen und darauf folgende Kondensationen entstehen aus den Kohlenhydraten alle anderen Pflanzenstoffe. Für uns gilt als „Protolignin“ das Lignin der Algen, das wir nach den Arbeiten von E. SCHMIDT als ein Pektin aus der Glucuronsäure und einem Zucker betrachten. Spalten wir rein rechnermäßig aus diesem Wasser und etwas Kohlenensäure ab, so erhalten wir alle Ligninzwischenstufen, dem Stammbaum der Pflanzen entsprechend, bis hinauf zum Holzlignin. Dafür einige früher schon angegebene Beispiele:



Auch FUCHS hat sich schon im gleichen Sinne geäußert (1930).

Kurz angeführt seien weiter einige ähnliche Ergebnisse aus dem Schrifttum. HILPERT gelang (1935) die oft versuchte Hydrolyse der Lignine teilweise. Damit ist der Beweisring geschlossen. Pektine und Verwandtes wurden von EHRLICH in die Bestandteile zerlegt und ihr Bau enträtselt. RASSOW und LÜDE fanden sie 1931 als Ligninvorstufen in jungen Bambuspflanzen. WISLICENUS und HEMPEL nahmen 1933 an, daß Lignin durch Kondensation aus Fruktose entstehe. HAMLEY und HARRIS gaben 1932 an, daß man durch Kondensation von Kohlenhydraten künstliche Lignine erhalte.



Daß bei der Zuckerhydrolyse ähnliche Vorgänge sehr stören können, ist schon lange bekannt.

Unsere Ansichten über den Bau des Holzlignins sind in guter Übereinstimmung mit den neueren Arbeiten FREUDENBERGS und HILPERTS. (Verf. wollte in einer kommenden Arbeit an anderen Orte näher darauf eingehen — W. G.)

Zusammenfassend ist jedenfalls hier daran festzuhalten, daß im ganzen Schrifttum über die Untersuchungen saurer Moore nichts Beweiskräftiges vorhanden ist, was irgendwie in Widerspruch zu unseren Ansichten stünde. Die Ligninfrage hat für die Kohlenentstehung erheblich an Bedeutung verloren.

\*

#### b) Eigene Untersuchungen an vertorfem Material

Die von uns selbst untersuchten Proben stammen aus dem Wildseemoor, welches im nördlichen Schwarzwald, etwa 7,5 km südwestlich von Wildbad liegt. Es ist dies ein kleines, seit längerem unter Naturschutz stehendes, noch lebendes Hochmoor, noch verhältnismäßig unberührt und weitab liegend von allen Siedelungen. Vorteilhaft ist dabei, daß es geologisch und botanisch von anderen Seiten bereits untersucht worden ist. (Botanisch: KARL MÜLLER [1920]; geologisch: STARK [1929].) Unsere Proben sind fast alle unmittelbar an der Stelle entnommen, an der auch mit Hilfe des Pollenspektrums das Alter der einzelnen Schichten festgestellt wurde (nahe Grenzstein 77).

Das Moor liegt in einer flachen Mulde auf dem 907 m hohen Rücken des Homberges. Der Untergrund ist oberer Buntsandstein. Durch spärliche Überlaufquellen ist in längeren Zeiten der rote Sandstein im weiten Umkreis gebleicht worden, z. B. auf dem Weg nach Wildbad. Durch den nördlichen Teil des Moores führt ein Knüppeldamm (Pionierweg), und zu seinem Schutz war damals (Sommer 1927) ein Graben teilweise frisch ausgehoben worden. In demselben konnten gut Proben von der obersten lebenden Schicht bis herunter zum Sandstein entnommen werden. Schon die oberflächliche Betrachtung zeigt, daß an unserer Probestelle unmittelbar auf dem Felsen eine rund 50 cm mächtige Schicht gestaltlosen Lebertorfs (Specktorf) liegt, der sich bei der Verlandung eines kleinen Sees bildete. Die Pollenanalyse ergibt, daß dieser Teil des Moores etwa 10000 Jahre alt ist, arktische Weiden — Tundra — Niederungsmoor. Nach oben folgt ein gut erkennbarer Wurzelhorizont, der auch kleinere umgestürzte Stämmchen und andere Holzteile enthält. Sofort fällt auf, daß die Stubben hier sehr gut erhalten sind im Gegensatz zu den liegenden Stämmchen, die durch Windbruch usw., nachdem sie vorher weitgehend vermorscht waren, ins erhaltende Moor fielen. Geologisch haben wir in dieser Schicht

nach H. POTONIÉS Nomenklatur ein Waldmoor vor uns. Es ist rund 8000 Jahre alt, „atlantisch“ — Kiefern- und Haselperiode —, es entspricht also der jüngeren Steinzeit und befindet sich in unserem Aufschluß rund 5 m unter der Oberfläche. Aus ihr wurden die später genauer behandelten Holzproben entnommen. Nach oben hin kommt das Hochmoor. Im mittleren Teil desselben kommt Wollgras häufig vor, neben verschiedenen anderen kleinen Ericaceen und selteneren Pflanzen. Der Grenzhorizont liegt etwa 1 m unter der Oberfläche. Dies kann als Beweis dafür gelten, daß an dieser Stelle durch Menschenhand noch nichts geändert wurde.

Die Oberfläche des Moores ist mit Krüppelkiefern bestanden. Zwergbirken sind selten. Die Kultur hat Fichten eingeschleppt, die aber nur kümmerlich fortkommen. Weiter finden wir die üblichen „Reiser“ (Ericaceen usw.), ebenso Seggen, Wollgras und Sonnentau. Dann natürlich die verschiedenen Sphagnen und noch andere Moose und einige Flechten. Zwei kleine Seen (Kolke), wovon der größere etwa 4 m tief ist, liegen etwa in der Mitte des Gebietes.

\*

### Mikroskopische Untersuchung

**Holz.** Es lag eine Wurzel und ein Stammstück einer Bergkiefer (*Pinus montana*) vor. Alter, wie schon angegeben, rund 8000 Jahre. Das Stammstück war entrindet und oberflächlich durch Pilze und holzzerstörende Insekten etwas angegriffen. Die eingehende mikroskopische Prüfung und der Vergleich mit entsprechenden lebenden Proben der gleichen Fundstelle ergab eine weitgehende Übereinstimmung. Wie auch von anderer Seite im Schrifttum wiederholt hervorgehoben wurde, sind hier keinerlei Unterschiede, von der Färbung natürlich abgesehen, zwischen lebendem und totem Material erkennbar. Nochmals sei darauf hingewiesen, daß dieser Befund im Gegensatz steht zu unseren Ergebnissen mit Holz aus den „knietiefen Moderschichten der Urwälder“. Dort hatten wir, wenn wir etwa 10 Jahre altes Material untersuchten, von Pilzgeflechten und Sporenträgern abgesehen, ein vollkommen strukturloses, krümeliges Material vor uns. Hier haben wir Stellen, deren feinste Einzelheiten gut erhalten sind. LIESKE findet in vertorfem Material das gleiche (1930). Interessant für uns ist, daß dort angegeben wird, daß die betreffende Probe nur spärliche Bakterienkulturen ergibt. LIESKE sagt dazu, daß das vorauszu sehen war, denn eine reichhaltigere Flora hätte das Holz ja längst zerstört. Man könnte dagegen einwenden, daß bei unseren Proben nicht eine reguläre Torfbildung, sondern wieder das bekannte „mumifizierte Holz“ vorgelegen hätte. Dies könnte hier dadurch gestützt werden, daß man dazu aus den später angegebenen Analysen den hohen Harzgehalt (von rund 30%) mit heranzieht. Um gegen diesen Einwand sicher zu sein,

haben wir Sphagnen untersucht, die teilweise gleich alt (8000 Jahre), teilweise etwas jünger (etwa 4000 Jahre) waren. Die 4000 Jahre alten Proben glichen in jeder Beziehung dem noch lebenden Material. Bei den älteren zeigte sich, daß meist die Blättchen von den Stämmchen abgebrochen waren, daß aber sonst auch noch völlige Übereinstimmung herrschte. In den etwa 8000 Jahre alten Blättchen, die, wie wir vorhin sahen, keine dem Holzlignin vergleichbaren Stoffe enthalten, sind ohne jede Präparation die feinsten anatomischen Einzelheiten noch ebenso gut zu erkennen, wie an lebendem Material. Es gilt das natürlich nur für die Zellwandungen, die Atemöffnungen usw. Daß der Zellinhalt in beiden Fällen etwas verschieden ist, braucht wohl nicht angegeben zu werden. Laubhölzer sind uns damals bei der Entnahme der Proben nicht aufgefallen.

Hier wollen wir gleich einen Schritt weiter gehen. Im Moor, und nur hier, finden wir jetzt nach einigen tausend Jahren die pflanzlichen Zellen noch gut erhalten. Auch in jüngeren Kohlen sind nach passender Vorbereitung die pflanzlichen Strukturen z. T. erkennbar. Daraus folgt, daß das Moor das erste Stadium der Kohlenbildung sein muß, denn aus dem gestaltlosen Urwaldmoder könnten, selbst wenn er langlebig wäre, nie die figurierten Kohlen gebildet werden.

\*

Es ist von vornherein klar, daß solche Moorbildungen wie die hier untersuchten mit den großen Mooren und Sümpfen der Steinkohlen- und Braunkohlenzeit schon ihrer Entstehung nach nichts gemein haben können. Die letzteren sind zurückzuführen auf lang anhaltende Senkungen größerer Gebiete, unterbrochen gelegentlich von Stillständen, kleinen Hebungen, von Meereinbrüchen usw., während wir es hier in unserem Fall nur mit der Verlandung eines kleinen isolierten Sees in einer Sandsteinwanne zu tun haben, ohne jede Mitwirkung von gebirgsbildenden Kräften. Trotzdem gelten aber die hier abgeleiteten Schlüsse ohne Einschränkung für alle alten Humusgesteine. Wir werden auf diesen scheinbaren Widerspruch später noch zurückkommen.

#### Chemische Untersuchung von etwa 8000 Jahre alten Holzproben (*Pinus montana*) aus einem Moor

Die vorausgehende mikroskopische Untersuchung läßt uns schon erwarten, daß wir hier kaum einen größeren Substanzverlust durch bakteriellen Abbau usw. finden werden. Bestimmen wir den Inhalt an organischer Substanz in einem cm<sup>3</sup>, so finden wir z. B.:

vertorfte Stamm	<b>279 mg</b>
vertorfte Wurzel	<b>374 mg</b>
lebender Stamm	<b>532 mg</b>
lebende Wurzel	<b>275 mg</b>

Eine Anzahl weiterer Werte ergab ähnliche Schwankungen. Offenbar ist der Quellungsgrad stark verschieden. Wenn die Methode auch nicht geeignet ist, sichere Werte zu ergeben, so haben wir doch im Mittel aus je 12 Versuchen feststellen können, daß das lebende Holz etwa 350 mg und das tote Holz etwa 335 mg organische Substanz enthält. Ähnlich stark schwankende Werte wurden auch von anderer Seite schon gefunden. Ich erinnere an eine Arbeit von LIESKE und WINZER (1931). Es werden dort Lignite aus der rheinischen Braunkohle untersucht, die etwa 10 Millionen Jahre alt sind. Die Raumgewichte betragen zwischen 70 und 380% desjenigen von lebenden vergleichbaren Hölzern (im letzteren Falle hat Infiltration stattgefunden). FR. FISCHER und LIESKE stellen in der schon angegebenen Arbeit in der Biochemischen Zeitschrift ähnliches fest.

Jedenfalls dürfen wir mit Sicherheit aus dem ganzen schließen, daß 70% Substanzverlust, wie es die Lignintheorie ungefähr fordert, hier nicht eingetreten sind. Einige Zahlen von der chemischen Untersuchung:

Elementaranalyse der vertorften Wurzel: 62,1% C; 7,76% H; 0,4% Asche. Auffällig ist der hohe H-Wert, auch entspricht der hohe C-Wert nicht unserer Voraussetzung. Wir würden nach den im 5. Teil der Arbeit gemachten Angaben etwa nur 50—55% C erwarten. Durch Extraktion stellten wir dann 28% Harze fest. Die extrahierte Wurzel ergab nur mehr 50,9% C und 5,93% H. Im Vergleich dazu gibt eine lebende Wurzel 48,6% C; 6,72% H; 0,8% Asche.

Der vertorfte Latschenstamm ergab nach der Extraktion (3,7% Harze) 50,1% C; 6,25% H; 0,7% Asche. Ein lebender Stamm ergab als Vergleich 49,8% C; 6,51% H; 0,4% Asche. Die Vertorfung ist also, wie wir erwartet haben, nur sehr gering. Eine Ligninanreicherung kann auch kaum eingetreten sein, sonst müßten wir ja auch höhere C-Werte finden. Um diese genauer festzustellen, haben wir nun die vertorften Holzproben nach verschiedenen Methoden zerlegt.

Mit 2,5%iger Kalilauge wurden die Huminsäuren und anderes Lösliche herausgeholt und unlöslich zurückerhalten bei der Wurzel: 69%, beim Stamm 85%. Die weißbraune krümelige „Wurzelhuminsäure“ zeigte 72,8% C neben 9,3% H und bestand hauptsächlich aus Harzen. Aus einem harzarmen Stamm erhielten wir Huminsäure mit 60,0% C und 6,35% H.

Die laugeunlöslichen Rückstände wurden mit 72%iger  $H_2SO_4$  hydrolysiert. Dabei erhielten wir aus den Wurzeln 26,5% und aus dem Stamm 29,5% Unlösliches, also Lignin. Im Mittel weiterer Versuche wurden dann noch 28,0% erhalten. Das Unverzuckerbare entsprach also 44 bzw. 55%! Mit Fehlingscher Lösung wurde das Reduktionsvermögen zu etwa 98,5% der entsprechenden Menge aufgespaltener Zellulose bestimmt.

Ligninanalysen	% C	% H	% Asche
Wurzel	63,4	6,18	0,4
Stamm	63,6	5,30	0,2

Es ist möglich, daß das Wurzellignin kleine Mengen Harze enthält (H-Wert).

Wie erwartet, ist also keine Ligninanreicherung eingetreten. Man könnte zwar einwenden, die von uns gefundenen Huminsäuren würden aus dem Lignin entstanden sein, und wir würden in diesem Fall als höchsten Wert für die Wurzel 38,0 und für den Stamm 41,0% Lignin neben 44 und 55% Verzuckerbarem finden. Wir werden in einem der folgenden Abschnitte aber zeigen, daß Moorhuminsäuren dieser Art aus Kohlenhydraten entstehen.

Eine andere Zerlegung: durch Ausziehen mit Benzol-Alkohol ergaben die Wurzeln 28,0 und der Stamm etwa 3,7% Harz. Die Gewichtsabnahmen waren größer (33,8 und 8,3%). Es ist also möglich, daß leicht flüchtige, vielleicht terpeninähnliche Anteile vorhanden waren. Das Torfharz ergab 77,3% C und 9,85% H. Ein Vergleich mit lebenden Kiefern ergibt 78,0% C und 10,0% H. Das Harz ist also in 8000 Jahren nicht verändert worden.

Aus dem extrahierten Holz wurden mit 2%iger Kalilauge in 2 Ansätzen die Huminsäuren herausgelöst. Die Gewichtsabnahme betrug bei der Wurzel 17,7 und 14%, beim Stamm 11,5 und 11,5% auf harzfreies Material. Durch Fällung wurden aus den Lösungen aber nur 53% der erwarteten Huminsäuremengen erhalten. Der Rest blieb als gelbe Humalsäure in Lösung. Analyse der fällbaren Säure: 57,0% C und 6,0% H.

Der von Harzen und Huminsäuren befreite Rückstand, der im wesentlichen also aus Kohlenhydraten, Lignin und etwas Eiweiß besteht, wurde mit 72%iger Schwefelsäure hydrolysiert und bezogen auf das harzfreie Material in beiden Fällen 33,8% „Lignin“ gefunden. Die Analyse ergab:

	% C	% H
Stamm	58,7	5,50
Wurzel	60,6	5,87

Der erhaltene Zucker entsprach 97,5% der theoretischen Zellulosemenge. Das hier erhaltene Lignin ist, wie ein Vergleich der Elementaranalysen mit den vorher erhaltenen Werten zeigt, nicht rein und enthält bestimmt irgendwie kondensierte Kohlenhydrate (vgl. die Arbeiten HILPERTS).

Beide Zerlegungen ergaben durchaus nicht die gleichen Werte. Wir erwarten sie bei Analysen dieser Art nicht. Warum, werden wir genauer in einem Abschnitt über die Chemie der Huminsäuren erläutern.

Ergänzend sei angegeben, daß wir für die hier untersuchten harzfreien Proben als Endergebnis folgende Zusammensetzung annehmen können:

	Stamm	Wurzel
Huminsäuren	11,5%	16,1%

Kohlenhydrate	65,4%	54,7%
Lignin	23,1%	29,2%

Für uns ist daraus nur folgendes wichtig: Wir finden hier etwa genau so viel Lignin wie im lebenden Material. Die von der Lignintheorie behauptete Anreicherung ist nicht eingetreten. Weiter sind ganz erhebliche Kohlenhydratmengen, bis zu  $\frac{1}{2}$  der Substanz, vorhanden. Auch dies steht im Widerspruch mit den Annahmen und den Versuchen, die zur Lignintheorie geführt haben. Dies alles beweist uns eindeutig, daß für die Vertorfung die eben genannte Theorie nicht zutreffen kann. Im Moor findet eben praktisch kein Abbau organischer Substanz durch Bakterien usw. statt.

#### Untersuchung vertorfte Sphagnen

Lebendes Moos enthält 44,2% C und 6,1% H. Es kommt also in seiner Zusammensetzung der Zellulose mit 44,4% C und 6,2% H sehr nahe. Wir haben schon angegeben, daß man durch schonende Hydrolyse schwer verzuckerbare Anteile erhalten kann, deren Elementarzusammensetzung nicht allzu weit von der des Ausgangsmaterials abweicht. Der höchste C-Wert, den wir bei schonender Verzuckerung erhalten haben, betrug bei etwa 10% Rückstand 47,5% C und 6,5% H. (Holzlignin enthält 64% C und 5% H.) Torfmoose enthalten also nichts, was dem Holzlignin chemisch gleicht. Wir haben zwei Proben untersucht. Die erste war ein Moostorf aus 2 m Tiefe. Nach der Pollenanalyse war er etwa subboreal. Er ist rund 3000 Jahre alt, also während der Bronzezeit entstanden. Eine zweite Torfprobe aus 4 m Tiefe ist boreal, also etwa 6000 Jahre alt, entsprechend der jüngeren Steinzeit. Wie schon angeführt, ergab die mikroskopische Untersuchung, daß der Erhaltungszustand der feinsten anatomischen Einheiten der Zellwände sehr gut war. An lebenden Sphagnen, die zu dieser Zeit in unserem Laboratorium aufbewahrt wurden, mußten wir in kurzer Zeit feststellen, daß sie von Schimmelpilzen weitgehend zersetzt wurden. Unser Moostorf wurde nicht verändert.

Die Verbrennung der etwa 3000 Jahre alten Probe ergab: 45,2% C; 6,68% H und 2,6% Asche. Die Inkohlung oder Vertorfung ist nur sehr wenig vorgeschritten. Mit verdünnten Laugen können 10% der Substanz in Lösung gebracht werden. Nur zum kleinen Teil sind dies aber mit Säuren fällbare Humine.

Die 6000 Jahre alte Probe ergab bei der Verbrennung stark schwankende Werte:

% C	% H	% Asche	% Huminsäuren
47,5	5,78	0,0	25
50,2	5,92	0,9	41
52,6	6,72	3,1	55
53,8	6,32	1,9	63

Wir haben also hier die verschiedensten Inkohlungsgrade. Schon früher bei der Herstellung künstlicher Kohlen wurde darauf hingewiesen, daß die Zellulose sich lange Zeit stabil erweist und dann unter Umständen plötzlich anfängt, freiwillig zu inkohlen. Es ist möglich, daß wir hier gerade in dieses Gebiet der großen Reaktionsgeschwindigkeiten hineingekommen sind. Dies wäre eine gute Übereinstimmung zwischen Natur und Versuch. Erwähnen möchten wir noch, daß die mikroskopische Untersuchung der hier besprochenen Probe ergeben hat, daß die Zellen leer sind. Im Gegensatz dazu stehen Proben, die aus etwa 5—6 m Tiefe herausgeholt wurden (Alter etwa 8—10 000 Jahre). Diese Zellen sind bereits von einem braunen Gel erfüllt (Infiltration mit Huminsäuren).

Die hier angegebenen Huminsäuren müssen, da Holz in den betreffenden Horizonten fehlt, aus Sphagnen entstanden sein. Sie können also nicht auf Lignin zurückgeführt werden.

### 3. Neuere Ansichten über die chemischen Vorgänge im Hochmoor

Wir wollen die bisher angeführten fremden Arbeiten und die eigenen dazu benutzen, um eine neue Ansicht über die biologischen und chemischen Vorgänge in sauren Hochmooren und Waldmooren aufzustellen. Wenn auch von vornherein sicher ist, daß diese von dem Bild, das uns die ältere Lignintheorie gezeichnet hat, abweicht, so soll doch einleitend gleich bemerkt werden, daß die Unterschiede gegenüber der neueren, so wie sie LIESKE zuletzt vertreten hat, nicht mehr grundlegender Art sind. Bevor wir darauf näher eingehen, seien noch einige Arbeiten aus dem Schrifttum angegeben:

Zuerst einige Versuche über die „Moorgärung“ und davon wieder als erste eine Arbeit von WAKSMAN (1932). Torfproben werden bei 50—60° getrocknet und mit einem Gartenerdeaufguß (Mikroorganismen der Humusbildung) geimpft. Die Zersetzung wird durch die Menge der gebildeten Kohlensäure gemessen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tiefe, aus der die Probe stammt cm	% H <sub>2</sub> O	Tr. S. g	Co <sub>2</sub> in 57 Tagen mg	ungefähre „Halbwertszeit“ in Jahren als e-Funktion gerechnet
0—30	77,8	66	237	39
0—30	55,0	135	822	20
30—60	89,2	32	177	24
30—60	74,4	77	101	102
30—60	68,0	96	97	134

Die letzte Reihe ist von uns berechnet unter der Annahme, daß die Zer-

setzung gleich schnell weiterlaufe und der Umsatz der jeweils noch vorhandenen Menge an organischer Substanz entspräche.

Daraus ergibt sich, daß Humusbakterien größenordnungsmäßig in etwa 100 Jahren das Moor aufgezehrt haben würden. Da dies im Widerspruch mit der Natur steht, brauchen wir auf weitere Versuche, die die Moorbildung mit der Humusbildung vergleichen wollen, gar nicht eingehen. Biologisch wären die angegebenen Versuche WAKSMANS etwa so zu deuten, daß man durch Entfernen der Moorsäuren Lebensbedingungen für die verschiedensten abbauenden Mikroorganismen schaffen kann.

Ergänzend sei noch angegeben, daß LIESKE ähnliche Versuche, die vom Kohlenstandpunkt aus biologisch einwandfreier sind, mit gleichem Ergebnis beschreibt (1930).

Als Gegenstück dazu führen wir eine Arbeit des Bakteriologen THAYSEN an (1931). THAYSEN und seine Mitarbeiter haben die Moorbakterien gefunden. Sie stellen fest, daß oben in der lebenden Schicht viele Mikroorganismen vorhanden sind. Knapp unter der Oberfläche nehmen sie dann bis auf kleine Reste ab, um, sei es in Wasserpolstern oder sei es auch im Saprokoll, im früheren Faulschlamm, gelegentlich wieder zuzunehmen. Er hält die Bakterien im Moor für eine Anomalie und ihre Stoffumsätze für unbedeutend. Weil er zellulosezerstörende Bakterien nicht finden kann, nimmt er, vielleicht beeinflusst durch die Lignintheorie, an, daß durch die gelöste „Uronsäure“ saure Moorwässer in größeren Tiefen die Hydrolyse der Kohlenhydrate bewirken. Unter Uronsäure versteht er, ohne jede spezielle Annahme die oder diejenigen organischen, vermutlich den Kohlenhydraten nahestehenden Säuren, die die saure Reaktion des Moorwassers (Ph 3—4) bewirken.

LIESKE und WINZER bringen daran anschließend ähnliche Gedanken (1931). Um die Kohlenhydrate in der Tiefe des Moores abzubauen, nehmen auch LIESKE und seine Mitarbeiter, da die entsprechenden Bakterien ja fehlen, die Säurehydrolyse zu Hilfe. Wir möchten einige Versuche aus der oben angegebenen Arbeit hier kurz erwähnen.

Fichtenholz wird bei 20° 380 Tage der Säureeinwirkung unterworfen:

g HCl/l	Lösliches	Lignin im Rückstand gefunden	(Lignin th.)
146	37,0	35,1	(43,5)
73	14,0	32,6	(31,8)
36	11,0	32,6	(30,7)
18	8,5	29,7	(29,9)
3,6	5,5	28,6	(29,0)
0,7	4,5	28,5	(28,7)
0	0	27,4	(27,4)



Mit Ausnahme des ersten Versuches mit sehr starker Säure werden hier also, wie wir leicht berechnen können, nur die Kohlenhydrate gelöst.

Ein weiterer Versuch mit reiner Zellulose (Filtrierpapier) und Salzsäure ergibt in 175 Tagen bei 20° das folgende:

% HCl	Gelöstes
0	0%
0,1	0,83%
1	0,57%
3	0,95%
5	1,05%
10	2,40%
20	6,46%.

Wenn wir diese Versuche auswerten, erhalten wir als Mittel etwa folgende Werte für die Hydrolyse in Ph-Stufen (20° und 1 Jahr berechnet auf reine Kohlenhydrate).

Ph	0	0,5	1	1,5	2	(3)	(4)
Gelöst pro Jahr	16	8	4,5	2,6	1,6	(1)	(0,8)%

Pro Jahr sollte nach diesen Versuchen etwa 1% der Kohlenhydrate gelöst sein. Die halbe mittlere Lebensdauer errechnet sich daraus zu rund 65 Jahren. Wir finden aber in Mooren nach vielen Tausenden von Jahren noch ganz erhebliche Zellulosemengen. Es kann also diese Annahme für die natürliche Torfbildung nicht zutreffen.

Wir haben jetzt das Material angeführt, das uns dazu dienen soll, eine mit der Natur in Übereinstimmung stehende Anschauung über die Vorgänge in lebenden sauren Mooren zu bilden.

Die oberste Schicht des Moores, die aus lebenden Pflanzen besteht, ist neben diesen genau wie entsprechende andere Schichten von vielen Mikroorganismen bewohnt. Nach dem Tode der größeren Pflanzen müssen diese durch eine in lebenden Mooren meist nur sehr schmale oder im günstigsten Fall überhaupt nicht vorhandene Schicht hindurchgehen, bis sie in das Grundwasser kommen. In dieser Schicht wären abbauende Reaktionen durch Kleinlebewesen jeder Art möglich. Nur dann, wenn der Einfluß dieser Schicht (aktuelle Schicht) so gering geworden ist, daß ein erheblicher Anteil der Pflanzen, im günstigsten Fall alle, erhalten bleiben, kann es überhaupt zur Moorbildung kommen. Im ungünstigsten Falle wird alles abgebaut. Dazu möchten wir erwähnen, daß in lebenden Mooren diese Schicht sehr klein ist. Praktisch ist sie wegen des durch Kapillarwirkung emporgesaugten nahen Grundwassers meist nicht vorhanden. Nur deshalb sind wir auf diese meist etwas unnatürliche Erscheinung näher eingegangen, weil sie fast alle deutschen Moore, soweit sie unter Kultur genommen sind, in reichstem Ausmaße zeigen. Um Mißverständnissen vorzubeugen, muß immer wieder darauf hingewiesen werden, daß diese

Schicht, die wir infolge der Trockenlegung größerer Moore dauernd vor uns haben, letzten Endes in größenordnungsmäßig etwa einigen hundert Jahren zur restlosen Zerstörung auch der größten Moore führen muß. In einem späteren Abschnitt, der vom „Trockenmoor“ handelt, soll gerade darauf näher eingegangen werden.

Wir sahen also, daß in lebenden Mooren an der Oberfläche das gleiche reiche Kleinleben herrscht wie sonst auch. Wir haben auch erfahren, daß knapp unter der Oberfläche trotz des Vorhandenseins von Bakterien usw. diese durch die saure Reaktion des Wassers an der Entfaltung ihres Lebens praktisch verhindert sind. Das Moor ist also nicht wirklich steril im strengen Sinn, denn die Keime sind ja vorhanden, sie befinden sich dort nur in irgendwelchen Dauerzuständen ohne Lebensäußerungen, die sich in wesentlichem Stoffwechsel bemerkbar machen. Woher kommt nun die saure Reaktion des Wassers? Offenbar durch die gelösten Säuren, und diese haben unseres Erachtens wieder ihren Ursprung in einer wohl biologisch bedingten teilweisen Oxydation der Kohlenhydrate in der allerobersten Torfschicht. Diese Oxydation ist das einzige, was wir an biologischen Umsetzungen zur Torfbildung und auch zur Humuskohlenbildung brauchen und zugestehen können. Bei dieser Umsetzung tritt, wie wir ausdrücklich nochmals bemerken möchten, keinerlei in Frage kommender Stoffverlust auf. Über die Grenzen dieser Oxydation in der Natur können wir keine Angaben machen. Wir halten es aber für möglich, daß etwa 50% und mehr der Kohlenhydrate zu Säuren umgeformt werden können.

Sind tote Pflanzen unter Durchschreitung der aktuellen Schicht einmal ins saure Moorwasser geraten, so sind sie allen biologischen Abbauarten entkommen. Die Inkohlung setzt als freiwillig verlaufende rein physikochemische Reaktion ein und läßt in etwa 10 000 Jahren die Huminsäuren entstehen.

\*

Über gelegentlich auftretende Zwischenformen bei längerer Trockenheit, Landhebung usw. wird im Abschnitt „Trockenmoor“ noch einiges gebracht.

\* \*

Mit wenigen Worten möchten wir noch auf die Rolle des Stickstoffes in Mooren eingehen. Fußend auf Arbeiten von WAKSMAN in Amerika und TERRES in Deutschland hört man von verschiedenen Seiten gelegentlich folgende Ansicht: Kohlen enthalten 1—2% N. Holz enthält nur 0,1% N oder weniger. Holz als solches kann also nicht direkt das Ausgangsmaterial zur Kohlenbildung gewesen sein. Vorausgehen müssen bakterielle Zersetzungen in dem Sinn, wie sie WAKSMAN zuerst festgestellt hat. Zersetzung der Kohlenhydrate unter Bildung von Eiweißstoffen durch stick-

stoffbindende Bakterien (Lignin-Proteinate). Wir sahen nun, daß alle diese Gärungen und sonstigen Zersetzungen in sauren Mooren kaum Platz finden. Es ist aber zur Erklärung des Stickstoffgehaltes der Kohle gar nicht nötig, auf diesen Ausweg zu verfallen. Wohl enthält Holz nur weniger als 0,1% N, aber Holz ist ja nicht der ausschließliche Kohlenbildner. Krautartige Pflanzenteile, Gräser und Blätter enthalten bedeutend größere Mengen Eiweiß, die im Durchschnitt etwa 2% N entsprechen, und dies genügt vollkommen, um jeden in der Kohle vorkommenden Stickstoffwert ohne Zuhilfenahme stickstoffbindender Bakterien usw. zu erklären. Sphagnumtorfe enthalten etwa 1% N. Würden wir diese nach den von uns angegebenen Formeln zu Kohlen umwandeln, so würden wir rund 2% N in dieser finden.

Nicht abgestritten sei damit natürlich, daß die nitrifizierenden Bakterien in Sümpfen und in manchen Faulschlammern eine Rolle spielen. Torfe dieser Art enthalten ja bekanntlich auch mehr Stickstoff, etwa 2—4%. Auf letzteres werden wir später bei den Saprolithen noch genauer zurückkommen.

## D. Einiges zur Chemie der Huminsäuren

### 1. Schrifttum

Das bisher Bekannte auf diesem Gebiet ist ziemlich vollständig von W. FUCHS zusammengestellt worden (1931), und zwar unter dem Gesichtspunkt der Lignintheorie.

Es gibt wohl eine gar nicht kleine Zahl von Arbeiten über Huminsäuren, die nicht zur Lignintheorie passen, ja die dieser direkt widersprechen, doch wurden diese bisher entweder nicht beachtet oder in unwesentlichen Kleinigkeiten angegriffen und so „widerlegt“. Das ist sehr bedauerlich, denn vor mehr als einem Jahrzehnt hätte davon ausgehend schon eine der Natur gut entsprechende Kohlenbildungstheorie abgeleitet werden können.

\*

Die Huminsäuren sind chemisch höchst komplizierte Mischungen der verschiedensten Stoffgruppen. Sie lassen nicht ahnen, daß aus ihnen später die verhältnismäßig einfache Endkohle wird. Unseres Dafürhaltens sind sie das am wenigsten geklärte Gebiet der ganzen Kohlenchemie. Die wichtigsten chemischen Arbeiten auf dem Gebiet sind von W. FUCHS, doch gelang es auch diesem nicht, über den Molekülbau Aufklärung zu bringen.

\*

In früheren Jahrzehnten versuchten Biologen und auch Chemiker oft mit Hilfe irgendwelcher Gärungen aus Kohlenhydraten und auch aus ganzen Pflanzen Huminsäuren zu erzeugen. Soweit die Versuche im

sauren Medium stattfanden, also die Verhältnisse in Wald- oder Hochmooren nachahmen wollten, sind sie restlos gescheitert. Auf einige wenige Versuche, die biologische Stoffwechselfvorgänge im neutralen oder gar alkalischen Medium betreffen, werden wir später noch eingehen.

Heute wissen wir, daß Versuche, durch eine dem Hochmoor ähnliche Gärung Huminsäuren herzustellen, verfehlt sind. Wir beobachten in Mooren, daß Zellulose und andere Kohlenhydrate Jahrtausende unverändert bleiben. Wir können thermodynamisch weiter ableiten, daß Kohlenhydrate in diesen sehr langen Zeiten unbeständig sind und sich freiwillig, also ohne irgendeine Mitwirkung von Organismen oder Katalysatoren, ganz von selbst „inkohlen“, d. h. als erstes die große Gruppe der Humine bilden.

Selbst wenn man das zunächst ablehnen sollte (trotz der vielen Beweise dafür), wären Versuche, auf biologischem Weg im Laboratorium aus Zellulose und ähnlichen Polysacchariden Huminsäuren zu erzeugen, nicht ausführbar, da sie, wie die Natur zeigt, Zeiten erfordern würden, die länger sind als die bisher von der Menschheit bewußt erlebte Geschichte!

Bekannt ist uns natürlich auch, daß man in Natur und Versuch morsches Holz, Waldmoder und Humuserde usw. in wenigen Jahren oder günstigstenfalls sogar in wenigen Monaten gewinnen kann. Wir wissen auch, daß man daraus mit Alkalien Extrakte erhalten kann, die braun sind und auch sonst in anderen ähnlichen Eigenschaften den Huminsäuren gleich sind.

\*

Um klare Verhältnisse zu schaffen, wollen wir unter Huminsäuren nur die Stoffe verstehen, die auf bekannte Weise aus Torf oder aus Braunkohle erhalten werden können.

\*

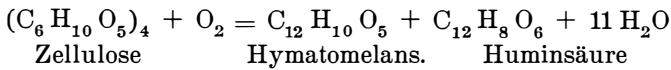
Über „künstliche Huminsäuren“ sei angeführt, daß viele Verfahren beschrieben sind, solche aus Kohlenhydraten, Lignin, Phenolen usw. durch Kondensation oder Oxydation zu erhalten. Meist wird nur die braune Farbe als einziges Kriterium der gelungenen Synthese angeführt! Eine neuere Arbeit von HAHN und SCHALES läßt Huminsäuren durch Kondensation aus 3-C-Zuckern entstehen. Letztere sollen im Moor durch Bakterien entstehen (1934). Alle diese Stoffe entstehen auf einem Weg, der der Natur fremd ist, und meist stimmen nur sehr wenige ihrer Eigenschaften gut mit dem Vorbild überein.

\*

Vorausgeschickt sei weiter unsere Ansicht über die Bildung von Huminsäuren in der Natur (BERGIUS, 1928). Wir halten unsere alte Theorie aufrecht. Sie ist in der Zwischenzeit ja durch viele Versuche gestärkt worden. Zellulose und andere Polysaccharide gehen nach gelinden Oxydationen

unter Wasserabgabe in Huminsäuren über. Die Oxydation erfolgt wahrscheinlich auf biologischem Weg, wie früher schon angegeben.

Wir formulierten früher:



(Hymatomelansäure = alkohollöslicher Teil der Huminsäuren.)

Rechnerische Zusammensetzung:

Hymatomelansäure	61,5% C; 4,3% H;
Huminsäure	58,1% C; 3,2% H.

Heute würden wir, um niedrigere Inkohlungsprodukte auch zu erfassen, Zwischenstufen mit kleinerer Wasserabspaltung annehmen. So würden wir für die Mischung dieser beiden Komponenten folgende Reihe erhalten unter der noch ungeprüften Annahme, daß die Oxydation zuerst eintritt:

	% C	% H
$C_{24}H_{40}O_{20}$	44,5	6,2
$C_{24}H_{36}O_{20}$	44,7	5,9
$C_{24}H_{32}O_{18}$	47,4	5,3
$C_{24}H_{28}O_{16}$	50,4	4,9
$C_{24}H_{24}O_{14}$	53,7	4,5
$C_{24}H_{20}O_{12}$	57,6	4,0
$C_{24}H_{18}O_{11}$	59,8	3,8.

Kondensieren wir weiter, so kommen wir ins Gebiet der ligninähnlichen Stoffe. Bekannt ist ja, daß man solche aus Kohlenhydraten durch Säurekondensation erhalten kann, z. B. HILPERT und früher VENKOTESWARAN.

Lignin selbst inkohlt nach unseren Versuchen wesentlich langsamer als Zellulose und läuft dann etwa mit den aus Kohlenhydraten inzwischen entstandenen Huminsäuren gemeinsam weiter zur Stufe der Braunkohle.

In allen Fällen aber finden in der Natur nur solche Reaktionen statt, bei denen die Inkohlung fortschreitet, in denen also der Kohlenstoff angereichert wird. Nie werden freiwillige Vorgänge wirklich beobachtet, bei denen etwa zwischendurch der Kohlenstoffgehalt geringer würde. Schon aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, daß aus dem Lignin mit 63—65% C Torfhuminsäure mit 50—58% C entstehen kann. Hier müßte die Inkohlung rückwärts laufen. Alle untersuchten Moorprofile ergeben eindeutig ein stetes Steigen des C-Wertes von oben nach unten.

\*

Kurz sei weiter an gewisse Eigenschaften von Huminsäuren erinnert, die im Schrifttum oft viel zu wenig hervorgehoben werden. 1806 untersucht BERZELIUS in seiner Jugendarbeit die Moorquellen von Porla und Adolfsberg. Die gelbe, „fast wie Moselwein“ erscheinende Farbe erweckt sein Interesse. Fast 30 Jahre später findet er, daß ähnliche gelbe Lösungen mit

der Zeit braune Niederschläge ergeben. Viele Forscher haben sich damit beschäftigt und vor allem immer wieder neue Namen für diese etwas dunkle Erscheinung gefunden. Eine Auslese davon: Porlaquellsäure, Acidum crenicum, Acidum apocrenicum, Quellsatzsäure, Mullextraktsäure, Glucinsäure, Apoglucinsäure, Holzquellsäure, Torfquellsäure, Anitrokrensäure, Torfoxykrensäure, Holzoxykrensäure, Ackerquellsäure, Humusoxykrensäure, Anitrooxykrensäure, Humusextraktsäure, Geinsäure, Fulvosäure, Humussäure, Hymatomelansäure, Huminsäure, Humine, Ulmine und zuletzt Humalsäure.

\*

Die neuere für uns wichtige Literatur auf diesem Gebiet können wir etwa mit zwei Patenten P. BRAT's beginnen lassen: DRP. 350923 vom 19. 2. 1920; DRP. 388226 vom 31. 12. 1920. (Vgl. POPP, 1920.)

Torf wird in Druckgefäßen in Gegenwart von Wasser, Alkalien oder Erdalkalien einige Zeit auf 120—170° erwärmt. Nach dem Ansäuern und Abfiltrieren erhält man eine gelbe Lösung, deren organischer Bestandteil Humalsäure geheißen wird. Bald zeigte sich, daß es sich dabei keineswegs um irgendwelche „Farbstoffspuren“ handelt, sondern um ganz erhebliche Mengen der organischen Substanz. Die daraus isolierte organische Säure soll als Antiseptikum verwendbar sein, das Calciumsalz derselben, dem damaligen Zug der Zeit folgend, als Anregungsmittel für den Stoffwechsel. Die Humalsäure wurde von POPP angereichert, durch Fällungsreaktionen gereinigt und weiter untersucht. Sie gibt eine ganze Anzahl typischer Zuckerreaktionen und ist sogar vergärbar: Reduktion der Fehlingschen Lösung bzw. Reduktion von ammoniakalischem Silberoxyd und von Permanganat. Niederschlag mit Phenylhydrazin. Elementaranalyse: 43% C; 6% H, Äquivalentgewicht 350°. Dieser zuckerähnliche Körper ist aus allen Torfen, nicht aber aus Braunkohlen zu erhalten.

Beweisend gegen die Lignintheorie ist dieser Versuch allein nicht. Torf enthält ja auch Kohlenhydrate. Wenn dies auch nach den üblichen Vermoderungsversuchen nicht sein sollte, hat man sich doch damit abgefunden. Immerhin könnten diese Kohlenhydrate auch noch die BRATsche Humalsäure geliefert haben.

Eine Zusammenstellung der ganzen Literatur über Torfverzuckerung ist von BOYE erfolgt.

MARCUSSON zeigt dann in einigen stark umstrittenen Arbeiten, daß Humalsäuren den Huminsäuren nahestehen. Seine Ansicht ist etwa folgende: Aus Zellulose und anderen Polysacchariden entsteht unter Einwirkung von Licht und Luft die „Oxyzellulose“. Diese wieder geht in die Humalsäure über. Letztere ist unbeständig und kondensiert sich im sauren Moor sofort zur Huminsäure. Die Humalsäure steht also zwischen Oxyzellulose und ähnlichem einerseits und den Huminsäuren andererseits.

Frei kommt sie nur in kleinen Mengen vor (1925 u. 1927). MARCUSSON stellt auch fest, daß Huminsäuren durch Lösen und erneutes Fällen usw. teilweise zu Humalsäuren bzw. zu Karamelsäuren umgewandelt werden. Läßt man diese Lösungen längere Zeit stehen, so entstehen daraus Niederschläge von Huminsäuren. Offenbar liegt ein leicht verschiebbares Gleichgewicht vor. Dies wurde bisher nicht beachtet, besonders von MARCUSSONS Gegnern. Einige Torfanalysen von MARCUSSON können nur auf dieser Basis verstanden werden. Er zeigt weiter, daß Humal- bzw. Karamelsäurelösungen durch Erwärmen z. B. mit Salzsäure oder Oxalsäure zu Huminsäuren kondensiert werden können.

Hierher gehört auch die wiederholt in der Literatur in ihren Fehlerquellen erörterte Lignin- bzw. Zuckerbestimmung in Holz usw. Nur schonende Hydrolyse gibt bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen reproduzierbare Werte. Weniger schonendes Arbeiten bedingt eine größere Ligninausbeute (= Zucker, die primär gelöst waren, sich aber wieder durch Säureeinwirkung zu kohlenstoffreichen hochmolekularen Gebilden kondensiert haben — „Ligninsynthese“!). Es ist bekannt, daß so erhaltene gelbe Zuckerlösungen in einigen Tagen braune Niederschläge ergeben, die alkalilöslich sein können. Als Beispiel die älteren Arbeiten von VENKOTESWARAN.

SCHNEIDER und SCHELLENBERG (1920) haben auch Hydrolysenversuche von Torf mit Wasser unter Druck ausgeführt. Die Versuche gelangen zwar nach den mitgeteilten Zahlen gut — der Rückstand konnte auf 50% vermindert werden —, aber es wurden keinerlei besondere Folgerungen daraus gezogen.

Die Hydrolyse als solche steht damit fest.

## 2. Eigene Versuche

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden im Frühjahr 1926 ausgeführt. Ausgangsmaterial war ein älterer Moostorf aus Hagenbach Südostecke der Rheinpfalz). Die vorliegenden schwarzen Sonden enthielten nur wenig Schilf, Wurzeln und Rhizome. Die Hauptmenge war Huminsäuregel und Moosreste. Verholztes Material fehlte. 39,9% Wasser und 5,8% Asche in Tr.S. Analyse der organischen Substanz: 49,5% C und 5,40% H (Mittel). Da Moose etwa 40—44% C und Torfhuminsäuren etwa 55—57% C aufweisen, können wir in runden Zahlen je zur Hälfte unzersetztes Moos (= Kohlenhydrate) und Huminsäuren erwarten.

Bei der ersten Zerlegungsanalyse wurden die Huminsäuren nach der von ODÉN angegebenen Arbeitsweise isoliert. 250 g Torf, entsprechend 141,5 g Reintorf, wurden mit 1,5 l Wasser 2 Stunden gekocht und so weit

wie möglich von der Flüssigkeit getrennt. Dabei erhalten wir eine klare gelbe Lösung von „Humalsäure“. Später erhaltene Humalsäurelösungen haben wir immer kolorimetrisch, auf den Säureinhalt dieser ersten Lösung als Einheit bezogen, bestimmt, um Anhaltspunkte zu erhalten.

Wie durch Eindampfen bestimmt wurde, haben wir hier etwa 1 g Humalsäure erhalten. Diese ist also nicht in größerer Menge vorgebildet im Torf vorhanden, sondern sie entsteht erst durch Hydrolyse.

Den so vorbehandelten Torf haben wir nun wiederholt mit 1,5 Liter 5%iger Kaliumhydroxylösung extrahiert. Der Torf wurde zu dem Zweck mit der Lauge gut verrührt und immer unter öfterem Durchmischen 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Mittels einer kleinen mit Filtrierpapier ausgelegten Zentrifuge wurde dann vom jeweils Unlöslichen in mühevoller Arbeit abgetrennt. Die Hauptverlustquelle waren etwa 150 zur Versuchsreihe benötigte Filtereinlagen. Die dunkelbraunen Lösungen wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Salzsäure versetzt. Die Huminsäuren fallen in den ersten Auszügen als dicke leberartige Gele aus, später nur mehr in einzelnen sehr voluminösen Flocken. Die überstehenden Lösungen sind klar und von intensiv gelber Farbe. Nach der 7. Extraktion wurde der Rückstand warm mit Salzsäure (1—2%) behandelt, um etwaige Salze von Humin- und Humalsäuren zu zerlegen und löslich zu machen. Insgesamt wurden 11 Extraktionen ausgeführt.

Die erhaltenen Humalsäuremengen betragen: 1; 16,4; 5,8; 3,4; 1,7; 2,5; 1,3; 1,25; (6,25 in der verd. HCl); 2,5; 1,35; 0,82; 0,38.

Damit war der Rückstand praktisch erschöpfend ausgezogen.

Durch Dekantieren wurde dann versucht, die Huminsäurelösungen von der Elektrolytlösung zu trennen. Es gelang auch bald, wenigstens rechnerisch hohe Reinheitsgrade zu erzielen. Praktisch ergaben sich aber viel höhere Aschewerte (Adsorption). Bei dieser Reinigung wurde eine interessante Erscheinung festgestellt. Solange die Lösungen noch merkliche Mengen freier Salzsäure enthielten, setzten sie leicht ab. Sinkt die Salzsäurekonzentration unter gewisse Werte, so löst sich die Huminsäure kolloid trotz oft verhältnismäßig hohen NaCl-Gehalts der Lösung (Peptisation). Kurz haben wir das kolorimetrisch gemessen (Abweichung vom BEERSchen Gesetz). Nur bei verhältnismäßig hohen Elektrolytkonzentrationen ist die Farbe der Substanzmenge proportional. Bei kleinen Elektrolytkonzentrationen ist die Farbtiefe hier oft um einige Zehnerpotenzen zu groß! Kurz in einer Tabelle die Abhängigkeit der Farbtiefe von Huminsäure-Salzsäure-Suspensionen, bzw. Lösungen von der Salzsäurekonzentration (gemessen wurde der Farbwert der überstehenden klaren Lösung.)



% HCl	10	1	0,1	0,05	0,025	0,010
Q	0,9—1	1	1,5	2	4	11
% HCl	0,008	0,006	0,004	0,002	0,001	
Q	16	25	62	900	~ 50 000	

Bei Werten unter 0,1% HCl beginnt also die Löslichkeit der Huminsäuren in Wasser. Man kann umgekehrt Huminsäuren durch Dekantieren weitgehend von Salzen befreien, wenn man in die Lösung kleine Mengen Salzsäure gibt und dann dekantiert.

Die erhaltenen Huminsäuren werden im Vakuumtrockenschrank bei 100° vom Wasser befreit. Wir finden 61,4 g = 43,4% des Reintorfes mit 55,8% C und 4,90% H.

Der unlösliche Rückstand, der hauptsächlich aus Zellulose und Lignin besteht, beträgt 26,66 g. 57,8% C; 5,8% H; (15,35% Asche); 22,6 g organische Substanz = 15,95% des angewandten reinen Torfes. Dieser Rückstand wurde nach der von VENKOTESWARAN angegebenen Arbeitsweise schonend hydrolysiert. Wir fanden bezogen auf den angewandten Reintorf 9,23% Lignin und 6,72% Zellulose.

Es soll jetzt die „Humalsäure“ untersucht werden. Angewandt 141,5 g Reintorf. Zurückerhalten 61,4 g Huminsäuren und 22,6 g Lignin + Zellulose. Summe 84,0 g. Die Humalsäure und der Verlust zusammen betragen also 57,5 g. Die Humalsäuren sind hier schlecht zu isolieren. Wir wissen, daß sie in den Eigenschaften den Zuckern ähneln. Die Angaben von POPP konnten wir mit unserem Material gut bestätigen. Nur gelang es uns nicht mit Phenylhydrazin Niederschläge zu erhalten, die für Schmelzpunktsbestimmungen geeignet gewesen wären. Manche Humalsäuren scheinen überhaupt mit Phenylhydrazin nicht zu reagieren. Da aber auch unsere Elementaranalysen für Zucker paßten, haben wir zur vorläufigen annähernden Bestimmung die Oxydation der Lösungen mit Bichromat bei 100° benützt.

(Arbeitsweise: Eine Lösung entsprechend etwa 25 mg organischer Substanz wird mit 15 ccm einer 2%igen  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung und 25 ccm einer 50%igen  $H_2SO_4$  versetzt und 30 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird verdünnt und mit Jodkalium und Thiosulfat unter Verwendung von Stärke zurücktitriert.)

Tastversuche ergaben, daß der Oxydationswert etwa der gleichen Menge Zucker entspricht. Richtiger ist es aber wohl, mit einer „Zuckersäure“ zu rechnen (etwa  $C_{12}H_{20}H_{12}$ ). So erhalten wir einigermaßen vertretbare Werte und errechnen auf diese Weise 50,2 g Humalsäure. 57,5 g erwarten wir, eingeschlossen die hier nicht kleinen Verluste. Die Übereinstimmung ist gut.

Unser Torf wurde also zerlegt in:

43,5% Huminsäure	55,8% C;	4,9% H;
35,5% Humalsäure	37—41% C;	4,6—5% H;
9,2% Lignin	65% C;	5% H;
6,7% Zellulose	44,5% C;	6,2% H;
(5,1% Verlust).		

Insgesamt finden wir auf diese Weise also an Kohlenhydraten  $35,5 + 6,7 = 42,2\%$ .

Humalsäuren können, wie im folgenden gezeigt wird, auf andere Weise viel einfacher erhalten werden. Darum werden hier die Versuche, diese von der großen Menge der Salze zu trennen, aufgegeben.

Um hier weiter zu kommen, müssen wir uns über die Zusammensetzung der organischen Substanz des Torfes erst klar werden. Sicher haben wir erfaßt: nur 9,2% Lignin (+ eventuelle laugenunlösliche Harze und Huminsäureanhydride) und 6,7% Zellulose (eventuell auch andere ähnliche Polysaccharide). Der Ligninwert könnte zu niedrig sein, da man nach Literaturangaben festgestellt hat, daß Lignin gemeinsam mit Huminsäuren teilweise löslich werden kann. Da wir durch die vorausgehende Zerlegung die Huminsäuren des Torfes teilweise gewonnen haben, können wir diese zur kolorimetrischen Bestimmung umgekehrt wieder benützen. Es werden so annähernd die ganzen Huminsäuren ohne allzu große Hydrolyse erhalten. Je ungefähr 700 mg vakuumtrockene reine Huminsäuren und Torf werden mit 500 ccm Wasser + 2 ccm 50%iger Kalilauge 1 Stunde gekocht. Die abfiltrierten Lösungen werden kolorimetriert. Wir finden im Torf: 68,0; 69,2; 72,5; 68,0; Mittel **69,4%** Huminsäuren. Wir haben also etwa 70% Huminsäuren, rund 10% Lignin. Für die Kohlenhydrate bleiben also höchstens 20% übrig. Daraus schließen wir, daß jeder Zerlegungsversuch, der mehr als 20% Kohlenhydrate (als Zellulose gerechnet) oder mehr als 22% Zucker liefert, den Abbau von Huminsäuren zu Zuckern beweist.

Unsere erste Zerlegung ergab rund 43% Kohlenhydrate. Es sind also rund 23% Huminsäuren hier durch die Zerlegung allein irgendwie zu Zuckern hydrolysiert worden.

Bevor wir weitere Zerlegungen und Hydrolysen bringen, wollen wir eine Analysenmethode angeben, die es erlaubt, die vorher rechnerisch vermuteten 20% Kohlenhydrate auch nachzuweisen. 10 g trockener Torf werden mit 40 ccm Wasser, 40 g Chlorzink und etwas Salzsäure 20 Stunden auf  $100^\circ$  unter öfterem Umrühren erwärmt. Hiernach wird abgenutscht und so gut wie möglich ausgewaschen. Wir finden 81,2% organischen Rückstand, also 18,8% gelöste Kohlenhydrate. Die Lösung ergab

in Übereinstimmung damit 19% Zucker (FEHLING). Wir haben früher festgestellt, daß man auf diese Weise Lignin in Holz bestimmen kann.

\*

Wie schon angeführt, liegt offenbar ein sehr labiles Gleichgewicht zwischen Kohlenhydraten und Torfhuminsäuren vor. Letztere können leicht zu zuckerähnlichen Stoffen hydrolysiert werden. Umgekehrt ist es bekannt, daß Zuckerlösungen durch Säurekondensation unter passenden Umständen zu kohlenstoffreichen Verbindungen, die an Huminsäuren oder Lignin erinnern, umgeformt werden können. Wenn das so ist, so müssen einmal verschiedene Hydrolysenmethoden verschiedene Werte geben. Wir erwarten von unserem Torf, daß er zu rund 90% bestenfalls verzuckerbar ist. Weiter müssen reine isolierte Huminsäuren hydrolysierbar sein. Ist das der Fall, dann müssen auch synthetische Huminsäuren, falls sie gelungen sind, das gleiche zeigen.

\*

Kurz einiges über die Säurehydrolyse.

### 1. Kontrollversuche mit Zellulose

2 g Watte werden während der angegebenen Versuchszeit mit Schwefelsäure verschiedener Stärke bei Zimmertemperatur zur Verzuckerung geschüttelt. Hierauf wird mit 500 ccm Wasser verdünnt und einige Stunden gekocht. Im Filtrat wird der Zucker teils durch Oxydation mit Bichromat, teils mit Fehlingscher Lösung bestimmt. Ergebnis:

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zeit	Zucker		Rückstand
		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> %	Cu <sub>2</sub> O %	
85	24 Std.	100	80	ca. 0
72	30 Std.	100	100	0
62	72 Std.	20	16	80
50	120 Std.	8,2	4	93
25	200 Std.	2,2	2,0	98

Nur bei 72% iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geht, wie bekannt, die Hydrolyse glatt.

### 2. Versuche mit Torf

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zeit	Zucker		Rückstand
		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cu <sub>2</sub> O	
85	24 Std.	66	66	83 %!
72	30 Std.	65	54	76 %!
62	72 Std.	53	40	73 %!
50	120 Std.	35	26	72 %!
25	200 Std.	26	26	79 %!

Im günstigsten Fall wurden hier also 73% der möglichen Menge Zucker gebildet. Wir erhalten im Gegensatz zu weiter unten beschriebenen Säurehydrolysen bei 150—200° zuckerähnliche Stoffe, deren Reduktionsvermögen ähnlich ist der entsprechenden Menge Invertzucker. Etwa  $\frac{1}{3}$  der Huminsäuren wird nicht hydrolysiert. Das Unverzuckerbare ist in vielen hier gemessenen Fällen viel zu hoch ausgefallen. Wir wollen in einer Tabelle zusammenstellen die Menge desselben in Prozent des nach der Zuckerbestimmung zu erwartenden Wertes als Funktion der Schwefelsäurekonzentration.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85	72	62	50	25%
Rückstand	244	217	155	111	107%.

Unschwer erkennen wir, daß offenbar irgendeine Esterbildung oder Sulfonierung eingetreten sein muß.

\*

Versuche, Torf und Zellulose mit noch stärkerer Schwefelsäure zu hydrolysieren, ergaben ähnliche Werte.

\*

Es seien jetzt Hydrolysen mit schärferen Mitteln beschrieben.

Hydrolysieren wir Torf in kleinen Glasbomben mit 0,1%iger Schwefelsäure bei höheren Temperaturen, so erhalten wir wesentlich größere Mengen zuckerähnlicher Stoffe. Erhitzt man z. B. kurz auf 200°, so finden wir 49,6 und 52,4% Zucker. Hydrolysieren wir die unlöslichen Rückstände auf gleiche Weise eine Stunde bei 200°, so finden wir weitere 36,0% Zucker. Insgesamt also 87%. Unsere Erwartung ist dadurch gut bestätigt. Mit der Lignintheorie ist das Resultat und die folgenden natürlich unvereinbar.

Eine weitere Hydrolyse des Rückstandes tritt nur mehr in unwesentlichen Spuren ein.

Gegen die Berechnung der 87% Ausbeute wäre einiges einzuwenden. Sie sind hier nach dem Sauerstoffverbrauch des Rübenzuckers berechnet. Es liegt aber offenbar eine Zuckersäure vor und daher müßte der erhaltene Wert sogar höher werden. Weiter erwarten wir aber wesentlich mehr Zucker als es der gespaltenen Huminsäure entspricht, denn diese nimmt ja dabei Wasser auf. Es lassen sich für beide Fehler keine genaueren Angaben machen, doch zeigt die Überschlagsrechnung, daß sie sich weitgehend aufheben. Wir haben mit der Hydrolyse durch verdünnte Schwefelsäure eine einfache Darstellungsweise der Humalsäure gefunden. Wichtig ist, daß wir diese hier ohne große Salzmengen erhalten. Dafür liegen allerdings wieder andere Zersetzungsprodukte vor, die durch die Wärme bedingt sind. Isolieren wir diese Humalsäure im Vakuum schonend, so erhalten wir eine braune bis schwarze, leicht wasserlösliche, an Karamel

erinnernde, oft brenzlich riechende Masse. Geschmacklich erinnert sie etwa an Malzkaffee oder hocherhitzten Zucker.

Auch mit Wasser allein ist die Hydrolyse auszuführen. Sie geht dann etwas langsamer.

Einige Beispiele:

1.	0,1% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5 Min. 200°	51% Zucker
2.	1 Torf + 20 $\text{H}_2\text{O}$	1 Std. 200°	42% „
3.	1 Torf + 3 $\text{H}_2\text{O}$	1 „ 200°	17% „
(Die Lösung enthielt 4,7% Zucker!)			
4.	1 Torf + 20 $\text{H}_2\text{O}$	2 Std. 150°	23,5% Zucker
5.	1 Torf + 6 $\text{H}_2\text{O}$	2 „ 150°	11,5% „
6.	1 Torf + sehr viel $\text{H}_2\text{O}$	20 „ 100°	1,6% „

\*

Kurz einiges über die Eigenschaften der so erhaltenen Humalsäure, soweit das nicht schon angegeben ist.

Fehlingsche Lösung wird reduziert. Wir erhielten stark schwankende Werte zwischen 25 und 100% der etwa gleichen Menge Invertzucker. Versuche, die Lösungen zu vergären, ergaben nichts Positives. Vermutlich enthalten die Hydrolysate physiologisch stark wirksame hemmende Stoffe. POPP gelang es, gereinigte Humalsäure zu vergären. THAYSEN gibt an, daß der im Moor gelöste Zucker leicht assimilierbar ist.

Wir haben auch versucht, die aus dem Torf isolierten Huminsäuren zu hydrolysieren. Diese sind nach ihrer Gewinnung ja nicht die ganzen Huminsäuren, sondern nur der verhältnismäßig schwerer lösliche Rest, da ja die leicht löslichen Humalsäuren dabei verloren gehen.

Direkt sind solche Huminsäuren mit 72—85%iger Schwefelsäure nur schlecht verzuckerbar. Wir erhalten 20% Zucker nach dem Sauerstoffverbrauch und etwa 11 nach dem Reduktionswert. Bezogen auf die Gesamthuminsäuren allerdings entspräche dies bereits einer Hydrolyse von 56%. Dieser Wert wurde mehrmals erhalten. Es ist möglich, daß die schlechte Spaltung auf die andersartigen Oberflächenverhältnisse zurückzuführen ist. Löst man nämlich die nicht hydrolysierbaren Rückstände vor einer weiteren Hydrolyse mit Ammoniak, so kann man leicht noch 55% derselben verzuckern. Immerhin bleiben die Ausbeuten, verglichen mit Torf, hier etwas kleiner. Wir kommen darauf noch zurück.

\*

Weiter wurde versucht, künstliche Huminsäuren aus Zellulose zu hydrolysieren. Zellulose wurde, wie im 5. Teil genauer angegeben, schwach inkohlt. (Rechnerisch etwa 65% C und 4,9% H, also bestimmt keine Zellulose mehr.) Dann wurde eine Stunde bei 180° mit 0,1%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und 15% Zucker (aber nur 3% Reduktion) gefunden.

Die gleiche Probe ergibt mit 72%iger  $H_2SO_4$  in 20 Stunden 35,5% Zucker (Cr) ( $Cu_2O$ ). Nach 120 Stunden stieg der Umsatz bereits auf 43,7%.

Das untersuchte Präparat ist viel weiter inkohlt als Torfhuminsäuren (56% C). Es verhält sich aber ähnlich wie diese.

\*

Um Einwänden zu begegnen, wurde auch Willstätter-Lignin auf die gleiche Weise zu hydrolysieren versucht. Wir erhielten, gemessen am Sauerstoffverbrauch, 2—3% Lösliches ohne Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung. Das Lignin könnte übrigens Kohlenhydrate oder Huminsäuren auch in kleinen Mengen enthalten haben.

Einige Versuche, der Vollständigkeit halber Oxyzellulose herzustellen, hatten keinerlei Erfolg. (SCHWALBE,  $HNO_3$  und  $KMnO_4$ .) Wir erhielten immer Produkte der gleichen Elementarzusammensetzung wie die Ausgangszellulose.

\*

Es sei einmal vergleichend das ganze Material über die Hydrolyse des untersuchten Hagenbacher Torfes zusammengestellt:

Lignin etwa 9% (65% C und 6% H), also chemisch gleich dem Holzlignin.

Hydrolysierbares (also Kohlenhydrate) waren je nach der angewandten Methode in Prozent der organischen Substanz: 1,6; 6,7; 11,5; 17,0; 18,8; 20; 23,5; 26; 35; 35,5; 42; 43,2; 51; 53; 65; 66 und 87%.

Die angegebenen Mengen entsprechen den Kohlenhydraten und teilweise auch den Huminsäuren. Wir haben vorhin festgestellt, daß der Torf rund 20% Kohlenhydrate enthalten dürfte. Hydrolysen, die also kleinere Werte als 20% ergeben, sind auf alle Fälle unvollständig. Solche mit größeren Werten sind nur durch Huminsäurespaltung zu erklären. Aus diesen wären etwa folgende Huminsäurewerte abzuleiten: 71; 67,5; 65; 56; 55,5; 49; 47,5; 40; 40; 38; 26; 25; 4%.

Wir glauben, daß damit die von uns gemachte Bemerkung, daß Kohlenhydrate und Huminsäuren ein leicht verschiebbares Gleichgewicht bilden, zur Genüge bewiesen ist.

Kurz sei angedeutet, wie wir diese Ergebnisse in unser System einbauen können.

Zellulose bzw. andere Kohlenhydrate sollen nach der früher angegebenen Formel in 2 Gruppen von Huminsäuren übergehen (Naturwissenschaften XVI/1, 1928):

- |                     |                                |
|---------------------|--------------------------------|
| 1. Huminsäure       | $C_{12} H_8 O_6 (+ n H_2O)$    |
| 2. Hymatomelansäure | $C_{12} H_{10} O_5 (+ n H_2O)$ |

Es ist bekannt, daß man natürliche und gute künstliche Huminsäuren nach diesem Schema aufspalten kann (Alkohollöslichkeit). Aus der Hyma-

tomelansäure soll dann etwa die a-Kohle entstehen, aus der Huminsäure die b-Kohle. Man könnte sich weiter Verbindungen aus den beiden Huminsäuren denken, etwa vom Typ eines Glukosides aus einem Zucker ( $C_6H_{10}O_5$ ) und einer Säure ( $C_6H_8O_6$ ).

Es sei daran erinnert, daß wir für Lignin ähnliches annehmen. Etwa als „Protolignin“, wie es in Algen vorkommt, betrachten wir ein Glukosid aus einer Hexose ( $C_6H_{12}O_6$ ) und einer Zuckersäure ( $C_6H_{12}O_7$ ). Daraus entsteht durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure und der damit verbundenen Kondensation dann das übliche Lignin der höheren Pflanzen.

Wir wollen hier nur untersuchen, wie weit das bisher über Huminsäuren Bekannte damit in Übereinstimmung zu bringen ist. Die Trennung der Torfhuminsäuren nach der Alkohollöslichkeit stammt von ODEN. Er erhält für die Hymatomelansäure 62% C (rechnungsmäßig 61,5%), für die Huminsäure 57—58% C (theor. 58,1%). ELLER trennt die Huminsäuren nach ihrem Verhalten beim Chlorieren in zwei Gruppen: Eine künstliche aus Kohlenhydraten gewinnbare, in Äther unlösliche, die etwa 23% Cl aufweist; eine aus Braunkohlenxylyten isolierbare, die chloriert ätherlöslich ist und etwa 42% Cl aufweist. Man könnte daran denken, so etwa zwischen Lignin- und Zellosederivaten unterscheiden zu können.

THAYSEN, BAKES und BUNKER (1926) berichten in einer Arbeit über Moorbakterien auch über die Untersuchung eines rund 4000 Jahre alten Leichentuches einer ägyptischen Mumie. Sie finden darin Huminsäuren, chlorieren diese und erhalten ätherunlösliche Verbindungen mit 24,2% Cl, also etwa Zellulosehuminsäuren. Die Amerikaner chlorierten auch Torf und fanden 37% Cl. Sie zerlegten durch Ätherextraktion und erhielten zwei Stoffe mit 22 und 41% Cl. Die niedrigchlorierbare Kohlenhydrathuminsäure kommt also auch in der Natur vor. Ob aber die beiden Chlorierungsstufen mit Huminsäure und Hymatomelansäure zusammenhängen, steht unseres Erachtens noch nicht fest.

\*

Die Humalsäure könnte aus zwei Komponenten bestehen, aus einem Zucker und aus einer Zuckersäure. Der Zucker kann in Form eines Sirups aus den salzhaltigen Rückständen von der Zerlegung nach ODEN gewonnen werden. (Eigene Versuche.) Er ergibt: 40,0% C; 6,7% H; (theor. 40,0% C; 6,7% H).

R. JOHNSON und R. THIESSEN (1934) haben in der Zwischenzeit in der Humalsäurefraktion Arabinose (Osazonschmelzpunkt) gefunden. Schon früher (1930) fanden die Forscher, daß Zucker usw. im Moorwasser gelöst seien. Weiter gelang es ihnen, die Pflanzenfarbstoffe Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin aus Torf zu isolieren. Führt man mit den Säurehydrolysenprodukten von Huminsäuren die Naphthoresorcinreaktion (TOLLENS) aus, so ist diese stark positiv. Nach MARCUSON und SCHMIDT

ist sie als gültiger Nachweis für Glucuronsäure anzusehen. Wir hätten also diese beiden erwarteten Komponenten qualitativ.

\*

Der Ring wird geschlossen durch die Herstellung künstlicher Huminsäuren durch Wasserabspaltung und Oxydation aus Zellulose. Im 5. Teil dieser Arbeit, der von der Bildung der künstlichen Kohlen handelt, ist diese genau beschrieben.

\*

Wir haben damit also nachgewiesen, daß die Torfhuminsäuren zu Kohlenhydraten abzubauen sind und weiter, daß man aus Kohlenhydraten ähnliche oder gleiche Stoffe aufbauen kann. Angedeutet sei, daß bei einem weiteren Ausbau dieser Versuche es günstig wäre, vom Ergebnis der Pektinarbeiten EHRЛИCHS auszugehen. Sie bergen wohl den Schlüssel sowohl zur Chemie der Lignine als auch zu der der Huminsäuren.

Eingewandt wird gegen die Kohlenhydrathuminsäuren immer, daß Moorhuminsäuren ebenso wie Lignin bei der Druckoxydation kleine Mengen Benzolkarbonsäuren ergeben, diese aber aus Zucker nicht zu erhalten seien. Letzteres trifft nun nicht zu. Wir wissen aus den vorausgehenden Arbeiten, daß man aus Kohlenhydraten sehr wohl in theoretischer Ausbeute aromatische Verbindungen vom Kohlentyp erhalten kann. Aber auch andere Reaktionen, die den Übergang von den Kohlenhydraten zu den Aromaten bilden, sind bekannt. So z. B. daß man aus Glukose und Ammoniak Pyridin erhalten kann, daß man aus Glukose und Natronlauge neben Milchsäure Brenzkatechin erhält oder das gleiche aus Glukose und Bariumchlorid neben Protokatechinsäuren.

Huminsäuren stehen nach unserer Ansicht zwischen den Aliphaten und den Aromaten. Sie sind wohl teilweise hydroaromatisch und können aber noch leicht zu den Ausgangsstoffen zurückverwandelt werden.

\*

Fassen wir diesen Abschnitt zusammen, so sehen wir, daß die absolute Lignintheorie damit ganz unvereinbar ist. Es ist damit eindeutig nachgewiesen, daß Torf anders entsteht, als bei jener Theorie immer ohne Beweise postuliert wird. Ausdrücklich sei hervorgehoben, daß alle Mooruntersuchungen, die für die Lignintheorie in Anspruch genommen worden sind, mit unserer Ansicht in bester Übereinstimmung sind. Es ist uns nichts bekannt geworden, was gegen unsere Annahme spricht. Dies gilt ausdrücklich nur für solche Fälle, in denen in der Natur größere Mengen organischer Substanz geologische Zeiträume hindurch vor dem Zerfall irgendwie bewahrt bleiben. Ähnliche Ansichten wurden auch von WEYLAND (1927) vertreten.



## E. Das „Trockenmoor“<sup>1)</sup>

Bisher haben wir gesehen, daß als Entstehungsart der Humusgesteine nur das Moor (Waldmoor — Hochmoor) in Frage kommen kann. Weder pilzbefallenes Holz noch Moder in heimischen oder auch tropischen Wäldern ist beständig. Man ist aber von vielen Seiten aus, ebenso wie wir hier, zu dem Ergebnis gekommen, daß die *V e r t o r f u n g* im beschriebenen Sinn mit der Lignintheorie unvereinbar ist. Da nun zugegeben werden muß, daß letztere Theorie für den reinen Chemiker noch immer „mit einer an Gewißheit grenzenden Sicherheit“ gilt (FRITZ HOFMANN), ist es klar, daß von ihren Vertretern nach verschiedenen Auswegen gesucht worden ist, um die Widersprüche zu beseitigen. Auf deren einzelne Gruppen wollen wir, soweit dies nicht schon geschehen ist, kurz eingehen.

Man lehnt alle an den heutigen europäischen Hochmooren erhaltenen Ergebnisse überhaupt ab. Steinkohlen und Braunkohlen sind ja unbestritten nicht aus Sphagnummooren entstanden. Die Pflanzen waren sowohl botanisch als vielleicht auch stofflich andere. Das Klima war subtropisch oder tropisch, weiter waren z. B. die Karbonmoore Waldmoore, teilweise küstennahe Sümpfe usw.

### 1. Chemische Unterschiede früherer Pflanzen gegen die heutigen

Sphagnen bestehen fast ausschließlich aus Kohlenhydraten, Pektinen und geringen Mengen von Eiweißstoffen. Aromatisches Lignin, wie es in Holz vorkommt, fehlt. Die Bäume der tertiären Waldmoore enthielten erhebliche Ligninmengen, dazu weiter viele Harze. Auch die karbonischen Pflanzen haben wohl sicher Lignin enthalten. Wenn dieses aus entwicklungsgeschichtlichen Gründen auch vielleicht nicht ganz unserem heutigen Holzlignin entsprach, so können wir doch annehmen, daß es ihm chemisch ziemlich nahe kam und leicht bei der Inkohlung in dieses übergeht (vgl. unseren Ligninstammbaum). Gelegentlich wird weiter abgeleitet (zuerst wohl von DONATH), daß Karbonpflanzen eiweißreich gewesen sein sollen.

---

<sup>1)</sup> Zu diesem Kapitel ist zu bemerken, daß der Begriff „Trockenmoor“, den ich leider einmal gebraucht habe, Verwirrung und Mißverständnisse gestiftet hat; ich habe daher den Namen seit langem nicht mehr benutzt. Es sollte mit dieser Bezeichnung nur betont werden, daß zeitweise und streckenweise die Oberfläche unserer gewöhnlichen Braunkohlenmoore trocken oder ziemlich trocken gelegen haben muß und nicht dauernd überschwemmt war, wie es die *S w a m p*-Hypothese nahelegte. Diese Annahme ergab sich sowohl aus der Art der Braunkohlenkoniferen, als auch aus der Bildung der Schwelkohlschichten u. a. m. Daß aber in allen Entwicklungsstadien der Braunkohlenmoore Grundwasserdurchtritte in lokaler oder weiterer Ausdehnung vorhanden gewesen sind, ist unbestritten. Gewisse Äußerungen des Verfassers sind daher entsprechend zu korrigieren oder einzuschränken. — W. GOTHAN.

Wenn auch der chemische Unterschied zwischen Sphagnen und Holzpflanzen groß ist, so wissen wir doch, daß andere verholzte Pflanzen in unseren Hochmooren genau so vertorfen, wie die Moose. Weiter wurde im Abschnitt 5 der Arbeit — Künstliche Kohlen — gezeigt, daß alle in Frage kommenden Stoffe, also Kohlenhydrate, Lignine, Zwischenstufen und unter gewissen Einschränkungen (O—N-Substitution) auch Eiweiß die gleichen Endkohlen liefern. Umgekehrt lehrt uns ja auch die Zerlegung usw. natürlicher Kohlen deren Einheitlichkeit. Sie bestehen also nicht aus verschiedenen Abkömmlingen der Kohlenhydrate, der Lignine usw.

Unterschiede, die dadurch nicht ausgeglichen werden können, sind theoretisch allerdings auch möglich. Ich erinnere an die Abkömmlinge von Fetten, Harzen und Wachsen. Wir wissen darüber noch sehr wenig. Vermutlich haben sie nur im Tertiär eine größere Rolle gespielt (z. B. Pyropissit, Ozokerit, Bernstein). (Möglich wären weiter rezente Sümpfe und Moore mit Gymnospermen.) Über ihre Rolle in der Steinkohle ist nicht allzu viel bekannt (WINTER, 1935). Mengenmäßig ist sie nicht bedeutend.

## 2. Botanische Unterschiede

Die botanischen Unterschiede sind recht groß. Die Steinkohlen sind keineswegs vorwiegend aus Holz entstanden, sondern die Beteiligung krautiger Pflanzen war größer als dies bei heutigen Waldmooren der Fall ist. Man sieht dies aufs deutlichste aus den Schliffen und Präparaten der Torfdolomite, die ja echt versteinerten Urtorf der Steinkohlenmoore darstellen. Es fehlen in diesen keineswegs holzartige Gewächse wie die Cordaiten, die Holzkörper von Sigillarien, Lepidodendren und anderen Schuppenbäumen, ferner die Holzteile der Pteridospermen usw., jedoch sind die krautartigen Pflanzenteile meist in der Überzahl, z. B. Sphenophyllen, Blätter der Schuppenbäume, der Farne, Calamiten, Pteridospermen usw. Die Holzkörper der Steinkohlengewächse haben sicher ebensogut Lignin enthalten wie die heutigen Hölzer, eine überragende Rolle kann man diesem Stoff in den Steinkohlenwäldern jedoch nicht zusprechen.

## 3. Verschiedenes Klima

Schon bei der Besprechung des Waldmoders führten wir an, daß in den Tropen für Vermoderung und Vertorfung genau das gleiche gilt wie für unsere Breiten. Unterschiedlich ist nur die Schnelligkeit des Ablaufs der Umsetzungen. Bei höheren Temperaturen ist das Wachstum viel lebhafter, ebenso aber auch der Abbau. Früher glaubte man immer in tropischen Urwäldern meterdicke Moderdecken erwarten zu müssen, entsprechend der viel rascher wüchsigen Pflanzenwelt. Vor einigen Jahrzehnten wurden, im Gegensatz dazu, auch einmal tropische Moore und Moder-

gebiete als unwahrscheinlich hingestellt in Anbetracht des sehr raschen biologischen Abbaues. Heute wissen wir, daß wir in sich senkenden Gebieten und in passenden Verlandungszonen genau so Moore und Sümpfe finden, wie sie auch bei uns auftreten und daß weiter der Urwaldmoder in sich hebenden Gebieten nur kurzlebig ist.

#### 4. Geologische Verhältnisse

Es wird bestritten, daß unsere Hochmoore irgend etwas mit den Mooren und Sümpfen des Karbons oder Tertiärs gemeinsam hätten. In gewissem Sinne trifft das natürlich zu. Bisher haben wir ausschließlich Hochmoore behandelt und Waldmoore (Zwischenmoore — Übergangsmoore) nur kurz erwähnt. In Deutschland haben wir jetzt kaum noch wirklich lebende, nicht von der Forstkultur erfaßte Waldmoore größeren Ausmaßes. Die wenigen Gegenden, die gelegentlich als solche angesprochen werden, haben meist bereits künstliche Senkung des Grundwasserspiegels mit all ihren Folgeerscheinungen. Daher rührt auch die viel verbreitete Ansicht, daß Waldmoore etwa Moderwäldern vergleichbar seien. Das ist im geologischen und biologischen Sinne ganz falsch, und wir müssen trotz der möglichen Übergänge bestrebt sein, reinlich zu unterscheiden.

Daß der übliche Waldmoder sowohl in Europa als auch in den Tropen ein, verglichen mit dem Torf, sehr kurzlebiges Gebilde ist, haben wir schon gesehen. Bekannt sind auch die Bildungsbedingungen der beiden Extremfälle: Moore in sich senkenden Gebieten oder im Gefolge der Verlandung, ausgezeichnet durch stillstehendes, saures Wasser, welches die Erhaltung der Pflanzen ermöglicht. Moder in Naturwäldern mit tieferem Grundwasserstand. Reiche Flora und Fauna, zwischendurch Humusbildung mit Eiweißligninanreicherung. Fast neutrale Reaktion.

Auf die möglichen Zwischenformen sei in den folgenden Abschnitten eingegangen. Hier kurz nur Hinweise dafür, daß die Humuskohlen in Mooren und nicht in Modergebieten entstanden sind.

Wir finden in den Kohlen Holz und andere Zellgewebe. Es sei im Karbon an die Siegel- und Schuppenbäume, Cordaiten usw. und an ihre Wurzeln erinnert. Sie kommen in reichstem Ausmaß vor. Im Tertiär kennen wir ebenfalls ausgedehnte übereinanderliegende Stubbenhorizonte, ferner liegende Baumstämme bis zu 40 m usw. Dies ist nur in Mooren möglich. Wir wissen, daß in Modergebieten in etwa 10—20 Jahren verholzte Wurzeln und Stämme bis zur Unkenntlichkeit zersetzt sein würden.

Die Torfbildung in Waldmooren wird genau so vor sich gehen wie in den genauer untersuchten Hochmooren. Chemisch ist dies schon durch die Untersuchung vertorften Holzes bewiesen. Auf einen biologischen Unterschied möchten wir hier noch hinweisen. In Hochmooren haben wir zwischen dem Grundwasser und der lebenden Decke eine Schicht von

wechselnder Dichtigkeit, in der ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen möglich ist, weil eben das saure Wasser fehlen kann: die aktuelle Schicht. In Waldmooren wird dieser Raum wesentlich erweitert. Bäume werden, nachdem sie den Höhepunkt des Lebens überschritten haben, von allen möglichen Schmarotzern befallen. Langsam kränkeln sie und sterben schließlich ab. Diese Pflanzen und Tiere ändern durch ihren Stoffwechsel gelegentlich auch die chemische Zusammensetzung des Holzes. Wir haben zwar festgestellt, daß weitgehend in diesem Sinne, also aufrechtstehend, vermodertes Holz chemisch dem lebenden fast gleich zusammengesetzt ist, aber wir müssen immerhin zugeben, daß die viel beschriebenen ligninanreichernden oder auch zelluloseanreichernden Pilze gelegentlich auch vorkommen können. Im ersten Fall wäre dann die Lignintheorie für die Humuskohlenbildung als Ausnahmefall einmal verwirklicht. Wesentlicher ist aber jedenfalls, daß im Waldmoor vor der Vertorfung ein weitgehender Substanzverlust der Stämme möglich ist, im Gegensatz zum Hochmoor, wo in günstigen Fällen alles erhalten bleibt.

Der Waldmoortorf wird also hauptsächlich gebildet von den Wurzeln, der Bodenflora, den abfallenden Blättern, Nadeln und Ästchen, und erst in zweiter Linie von den Stämmen. Ausnahmen gibt es aber auch hier. Durch Windbruch können gesunde Stämme fallen. Die Braunkohlenstubbhorizonte mit ihren vielen Stämmen sind vermutlich auf gelegentlich eintretende Zeiten besonders starker Landsenkung zurückzuführen. Das Grundwasser stieg zu rasch, die Bäume starben deshalb ab und fielen noch unzerstört ins Moor.

\*

Über die Vorstellungen, die wir uns von den Mooren, in denen die Steinkohlen entstanden sind, jetzt machen können, wird im Abschnitt über die Saprolithe und die Mattkohlen genauer eingegangen.

### 5. „Trockenmoore“ der Jetztzeit

Zuerst ein natürliches „Trockenmoor“ der Jetztzeit, das wir einmal mehr durch Zufall bei einer geologischen Wanderung fanden. Es liegt in Oberbayern am Nordrande des Würmsee, und zwar etwa zwischen den Ortschaften Mühlthal bzw. Leutstetten und Wangen. Es heißt Wildmoor oder Murnaumoos. Seine Bildung und Geschichte ist leicht zu erkennen, da wir uns in dieser Gegend in einem für die letzte Eiszeitperiode klassischen Gebiet, direkt an der Endmoräne des früheren Würmgletschers, befinden. Die Gegend ist geologisch bis ins kleinste erforscht.

Kurz sei auf die Bildung eingegangen. Sie hängt eng mit der Entwicklung des Starnberger (Würm-)Sees zusammen. Vermutlich liegt im Untergrund des Sees eine Verwerfung vielleicht prätertiären Alters, und es ist nicht ausgeschlossen, daß längs dieser gegen Ende des Tertiärs

bereits ein Ur-Würmtal bestand, als Erosionsrinne des abfließenden Meeres in obermiozänen Mergeln. Die wannenförmige Rinne wurde aber dann erst durch die 4 großen Eisvorstöße ausgehobelt und mit einem Moränenkranz versehen. Nach der letzten Vereisung, also vor etwa 20 000 Jahren, füllten die Schmelzwässer des Würmgletschers das Becken, das damals seine größte Ausdehnung erreichte. Der See dürfte etwa rund 35 km lang gewesen sein. Über das Nordende der Stirnmoräne, etwa in der Gegend des heutigen Mühlts, erfolgte der Abfluß. Dieser grub sich in dem weichen Geröll rasch ein tiefes Bett und der Seespiegel wurde dadurch ungefähr auf die heutige Höhe gesenkt. Die ost-westliche Begrenzung des Sees fällt zum größten Teil mit den heutigen Grenzen zusammen. Anders aber lagen die Verhältnisse im Norden und im Süden. Im Süden war der See nur seicht und verlandete bald. Als Reste haben wir heute mehr als 20 landschaftlich sehr schön gelegene kleine Seen und eine Gruppe zusammenhängender Moore. Uns interessieren hier nur die Verhältnisse am Nordende. Dort mündeten zwei kleine Bäche, bei Percha und bei Starnberg. Durch die von diesen mitgeführten Gerölle wurde der schon flache Nordteil des Sees noch weiter aufgefüllt und durch die einsetzende Flachmoorbildung trat im Laufe der Jahrtausende dann die völlige Verlandung ein. Das ursprüngliche Moor hat das ganze Gebiet, das zwischen dem See und den Endmoränen liegt, ausgefüllt. Während dieses Vorganges hat aber die Würm, das ist der Abfluß des Sees, durch Erosion ihr Bett weiter vertieft und so den Wasserspiegel der ganzen Gegend um einige Meter abgesenkt. Bis dahin hatten wir dort ein zusammenhängendes Flachmoor. Der Mineralboden desselben ist nicht einfach wannenförmig, sondern durch eine kleine N-S-verlaufende Schwelle (vielleicht Rest einer Riß-Moräne?) in zwei Becken geteilt. Das weitaus größere schließt an den See an. Das kleinere befindet sich östlich davon und liegt weiter einige Meter höher als das erste. Durch die erwähnte Senkung des Grundwasserspiegels erfolgte eine Trennung in zwei Moore. Einmal in den tieferliegenden, von der Würm durchflossenen Teil und weiter in ein kleines, etwa 1,5 km langes und 1 km breites Moor im Osten davon. Getrennt sind beide durch den schon angeführten kleinen Kiesrücken.

Wir wollen nur dieses durch die Grundwassersenkung abgetrennte Nebenbecken untersuchen. Sein Spiegel liegt heute 6 Meter höher als der Seespiegel. Der Untergrund besteht aus Geröllen der letzten Vereisung. Es ist möglich, daß am Rande gegen die Moräne zu auch Lehm vorkommt, genaueres ist nicht bekannt. Auch Seetone sind natürlich nicht ausgeschlossen. Wenn wir in einen der vielen Torfstiche dieses Gebietes gehen, so können wir unschwer erkennen, daß wir im großen und ganzen ein Flachmoor vor uns haben, etwa ein Humosapropel. Der Torf ist hier etwa 3—4 m mächtig, Binsen, Schilf und Seggen bilden die hauptsäch-

lichsten erkennbaren Bestandteile. Moos kommt kaum vor. Holz fehlt, von Spuren abgesehen (z. B. auf dem See treibende Teile). Während dieser Verlandung sinkt der Grundwasserspiegel der ganzen Gegend. Vermutlich weil, wie schon angegeben, sich der Abfluß des Sees, der geologisch ja sehr jung und unausgeglichen ist, ein tieferes Bett gräbt. Es ist auch möglich, daß die Kultivierungsarbeiten der letzten Jahrzehnte die Trockenlegung beschleunigt haben. Wir halten es aber für wahrscheinlich, daß natürliche Ursachen hier der hauptsächlichste Grund für diese Senkung um 2—4 m sind. Das Niedermoor wird dadurch in seiner Entwicklung gehemmt und wird zu einer Art von „natürlichem Trockenmoor“.

Wir können ohne weiteres dort sehen, was das für Folgen hat. Es sei noch erwähnt, daß der ganzen Entstehung des Gebietes nach nicht der geringste Zweifel daran sein kann, daß wir einen ganz normalen, verlandeten See vor uns haben. Da es sich um die allerletzte geologische Zeit handelt, liegt dort alles sehr einfach und übersichtlich und es treten keinerlei Störungen auf. Weiter wird die normale Verlandung durch den Pflanzeninhalt des Moores bewiesen. Es ist genau der gleiche wie er heute noch in vielen benachbarten, jetzt noch verlandenden Seen angetroffen wird. Das Moor ist also durchaus normal entstanden und hatte während dieser Zeit mit einem Trockenmoor gar nichts zu tun.

Dann trat eine hauptsächlich natürlich bedingte Senkung des Grundwasserspiegels ein. Es hätte sich ein Übergangsmoor bilden können und schließlich ein Hochmoor. Beides ist in kleinem Maße eingetreten. Wir finden Stellen mit Sphagnen besonders am Rande und in tiefer liegenden Teilen, die durch Torfstechen gebildet wurden. In alten Gruben nahe am Grundwasser finden sich kleine Bulte usw. Das ist aber sekundär und nicht dem natürlichen Ablauf entsprechend. Gegen den Nordrand, also gegen die Endmoräne zu (Lehm, daher vielleicht etwas mehr Wasser, vielleicht kleiner Quellhorizont) gibt es Gebiete, die man als dürrtiges Übergangsmoor (Bruchwald) ansprechen könnte. Neben dichtem Binsengestrüpp ein kärglicher Birkenwald. Es kommen auch Erlen und Weiden neben einigen kümmerlichen Fichten vor. Am Boden liegen kleine Mengen morschen Holzes.

Betrachten wir jetzt in einem der vielen Torfstiche ein Moorprofil, so sehen wir, daß wir eigentlich vom Niedermoor ins Übergangsmoor kommen müßten. Der Aufbau des anstehenden Torfes ist ganz einheitlich, nur Verlandungsflora. Das liegende Grundwasser ist nicht zugänglich. Von einer ausgesprochenen Sapropelbildung ist hier, obwohl es ein typisches Niedermoor ist, nichts zu sehen. Kurz nach oder kurz vor der vollendeten Verlandung erfolgte die Senkung des Grundwasserspiegels. Erwähnt sei, daß ähnliche Verhältnisse in sehr vielen deutschen Mooren

vorliegen. Vergleiche z. B. v. BÜLOW (1927). Pollenanalytisch wäre es wohl möglich, diesen Zeitpunkt genauer festzulegen. Das Moorprofil zeigt uns, daß von dieser Zeit an die Verhältnisse sich änderten. Das erwartete Übergangsmoor, also der Bruchwald, mag wohl zwischendurch aufgetreten sein, er hat aber keinerlei irgendwie auffällige Torfschichten hinterlassen, im strikten Gegensatz zum lebenden Moor. Holz findet sich im Torf praktisch überhaupt nicht. Die oberste Schicht des Torfes, etwa 50 cm, ist jetzt weitgehend aufgelockert, ausgewaschen und durch den Einfluß von Sonne und Atmosphärien zersetzt, verrottet. Es ist möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, daß Mikroorganismen dabei eine große Rolle gespielt haben. Das saure, lebende Moor ist eben steril, das gestörte und dadurch abgestorbene Moor fällt, vielleicht nachdem durch den Regen biologisch hemmende Gifte ausgewaschen sind, der Zerstörung durch die überall vorhandenen Bakterien usw. anheim, genau so wie irgend ein anderes totes organisches Material. Es herrscht also jetzt mit anderen Worten auf der natürlichen Oberfläche des toten Moores die *V e r m o d e r u n g*. Sie zerstört alles. Auch bilden sich im schüchternen Bruchwaldrest keinerlei Lignin- oder Holzschichten. Nochmals sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die oberste verrottete, etwa 50 cm mächtige Schicht deutlich als Niedermoor (= Verlandungsflora) zu erkennen ist (Schilf, Seggen usw.). Sie ist also nicht etwa gestaltloser Lignin-Waldmoder oder ähnliches.

Wir vermuten, daß manche Mooranalyse des Schrifttums auf solche Verhältnisse zurückzuführen ist. Besonders bei gelegentlich gefundenen kleinen lokalen Torfvorkommen ist dies möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich. Es müßten also die geologischen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden, sonst kann man zu großen Trugschlüssen gelangen. Manche Torfanalysen, die hohe Vermoderungsgrade und hohe Ligninwerte ergeben, sind verdächtig. Wir erinnern z. B. an das von FRANZ FISCHER und LIESKE beschriebene Farn-trockenmoor auf sandigem Untergrund bei Mülheim/Ruhr. Vielleicht weiter mit Vorbehalt an das von BRUNE, FUCHS und LIESKE (1930) untersuchte kleine alluviale Waldmoor bei Dortmund.

Es ist leicht abzuleiten, was in geologischen Zeiten das Schicksal solcher Trockenmoore sein dürfte. Stirbt das lebende Moor ab, so tritt an Stelle der konservierenden Vertorfung die abbauende Vermoderung. Die vorher gebildete organische Substanz des Torfes wird nach dem Auswaschen durch den Regen und den Schnee durch Kleinlebewesen abgebaut und verschwindet. Es hinterbleibt lediglich die leere Wanne, die einst den See und das Moor enthalten hat, im Endzustand. In unserem Fall z. B. tritt bereits der die beiden Becken trennende Kiesrücken ohne Bedeckung von Moor oder Moder an die Oberfläche.

Die oberbayrische Moränenlandschaft schließt sehr viele kleine Wannsen ein, in denen heute der Mineralboden mit einer dünnen Humusschicht die Oberfläche bildet. Die nähere Untersuchung zeigt aber in vielen Fällen, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit diese Becken früher kleine Reliktenseen vom Eisrückzug her enthalten haben. Diese sind wie üblich verlandet, und dann erfolgte im ganzen Gebiet, bedingt durch die Erosion, eine Senkung des Grundwasserspiegels um einige Meter. Vermutlich sind dadurch die verschiedenen Moorarten in Trockenmoore im oben beschriebenen Sinn übergegangen. Soweit diese geringe Mächtigkeit hatten, sind sie dann dem Abbau durch Mikroorganismen, wir können hier auch sagen: der Vermoderung oder Verwesung restlos zum Opfer gefallen. Einige wenige Moore, die entweder große Mächtigkeit hatten oder bei denen die Senkung des Grundwasserspiegels aus lokalen Gründen nicht eintrat, z. B. wasserundurchlässiger Untergrund, wie Gletscherlehm oder Seetone oder gelegentlich auch Tertiär, sind bis auf den heutigen Tag erhalten geblieben.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß wir bei all unseren vielen Wanderungen in Hochmooren und den Resten von Waldmooren vergeblich nach Gärungserscheinungen gesucht haben. Ein Moor, das alle Erscheinungen (Flach-, Übergangs-, Hochmoor, tote Moore aller Arten — Sapropelbildungen) im bunten Wechsel zeigt und dazu eine außerordentlich interessante Flora und Fauna in schönster weiterer Umgebung hat, ist der verlandete Teil des Kochelsees in Oberbayern am Rande der Alpen. Gewisse Teile dieses Moores können allerdings nur sehr schwer erreicht werden. Der größte Teil des Moores ist tot. Dort zeigen verschiedene kleine Seen bei warmem Wetter merkliche Gasentwicklung. „Früher“ gab es Irrlichter und ähnliches. Manche Namen deuten noch darauf hin. Jetzt hat aber niemand mehr so etwas gesehen. Diese Erscheinungen sind selbstverständlich auf Sapropelbildungen zurückzuführen.

Im sauren Moor fanden wir keinerlei Gaseinschlüsse und ähnliches, auch nichts, was auf zukünftigen Fusit hindeutet. Wohl war in manchen Trockenmooren der Torf oft direkt siebartig von „Lufteinschlüssen“ durchlöchert. Doch war das in diesem Fall nur auf Mäuse zurückzuführen.

Zusammenfassend: „Trockenmoore“ gibt es heute, teils natürliche, und noch mehr künstliche. In ihnen herrscht die Vermoderung, nicht die Verrotfung. Ihr Endzustand ist der restlose Abbau der vorher angehäuften organischen Substanz.

Trockenmoore anderer Art als die hier beschriebenen, also besonders solche, in denen irgendwie Moder von Wäldern angehäuft wird, haben wir, trotz vieler Untersuchungen, nie finden können. Auch in Modergebieten wird die gesamte Substanz in sehr kurzer Zeit ohne organischen Rückstand zerstört.



## 6. Tertiäre Trockenmoore und Braunkohlenbildung

Für die Bildung der Steinkohle nimmt man Waldmoore und Waldsümpfe an, denn sie bestehen ja neben reinen Humolithen auch aus den Zwischenstufen, den Humosaprolithen, und auch aus echten Saproolithen. Anders dagegen ist es mit unserer mitteleuropäischen Braunkohle. Saproolithen sind dort, von gelegentlichen seltenen Ausnahmen abgesehen, ebenso wie Humosaprolithe nicht gefunden worden. Sie ist eben ein reines Humusgestein. Da, wie wir vorher sahen, die Bildung dieser letzteren im Gegensatz zu dem steht, was die Lignintheorie behauptet, suchte man nach irgendeinem Ausweg, um Humusgesteine dort durch eine Ligninanreicherung entstehen zu lassen. Weil es weiter nicht möglich war, in der Natur in der Jetztzeit irgendwie Verhältnisse zu finden, unter denen dies eintritt, stellte man die Arbeitshypothese vom tertiären „Trockenmoor“ auf. Es sollte das ein Zwischenstadium zwischen einem normalen sauren Moor und dem Waldmoor sein. Wir kennen zwar heute viele solcher Zwischenformen, aber bei keiner einzigen werden, wenn die Vermoderung, d. h. die Ligninanreicherung, wirklich in nennenswertem Maße eintritt, größere Mengen organischen Materials während längerer Zeiten erhalten.

Zu diesem Trockenmoor<sup>2)</sup>, das unseres Wissens auf GOTHAN zurückgeht, bekennen sich augenblicklich viele Chemiker, allerdings meist ohne eigene Untersuchungen darüber. Die Mehrzahl der Geologen lehnt aber die Sache ab. Unseres Wissens ist bis heute kein „lebendes Trockenmoor“ beschrieben worden, das irgendwie Aussichten hätte, in einigen Millionen Jahren einmal merkliche Mengen Kohle ergeben zu können.

Wir wollen jetzt kurz die Verhältnisse bei der Entstehung unserer deutschen Braunkohle zergliedern. Die Pechkohlen vom Nordrande der Alpen (z. B. Penzberg, Peißenberg, Miesbach-Hausham usw.) sind aus normalen Verlandungsmooren am Rande eines großen Meeres entstanden. Dies wird leicht durch Muschelschichten usw. überzeugend nachgewiesen. Hier haben wir also kein Trockenmoor zu suchen.

Bei den mitteleuropäischen Braunkohlen sind, wie schon erwähnt, Sapropelschichten im Liegenden nur unsicher oder nicht bekannt. Im allgemeinen scheinen sie zu fehlen. Als Beispiel ihres gelegentlichen Auftretens F. KIRCHHEIMER (1935).

Typische Sapropelschichten (Lebertorf — Mattkohle) müssen aber nicht immer vorhanden sein. Im vorher beschriebenen Moor nördlich von Starn-

<sup>2)</sup> S. Anm. S. 73; Verf. geht hier wieder zu weit. Es braucht nicht alle Substanz bei Trockenlage der Mooroberfläche zu verschwinden, da ja der Grundwasserstand nicht dauernd tiefer blieb, sondern zyklisch stieg und sank. W. G.

berg fehlen sie auch, obwohl zweifelsohne ein echtes Verlandungsmoor vorliegt.

Es seien einige Beobachtungen in der Gegend um Halle genauer beschrieben. Wir sind dort am Ostrand der Mansfelder Mulde. Den tiefsten bekannten Untergrund bilden abgetragene Gebirge aus devonischen Schiefern, Graniten und Gneisen. Das obere Karbon enthält die Mansfelder und Wettiner Schichten; letztere sind berühmt wegen der außerordentlich gut erhaltenen Versteinerungen der Steinkohlenflora. Aus dem Perm finden wir das „rote, tote Liegende“, das von mächtigen Porphyrgüssen durchbrochen wird. Der kupferführende Zechstein vom Westrand der Mulde zeigt in unserem Gebiet Gips, Kalium- und Natriumsalze. Die Trias ist mit Buntsandstein und dem unteren Muschelkalk vertreten. Keuper, Jura und Kreide fehlen. Dann folgt das die Braunkohlen führende Tertiär und darüber Diluvium und Alluvium.

Der Entstehung der jüngeren Schichten wollen wir uns genauer zuwenden. Gesteine der Trias bilden, wie schon erwähnt, meist das Liegende des Tertiärs. Selten fehlen sie, und dann tritt Porphyr, Oberkarbon, ja sogar das ältere Paläozoikum auf. Da Ablagerungen aus Jura- und Kreidezeit fehlen, war unser Gebiet damals wohl Festland. Für das Alttertiär, auch schon für die jüngere Kreide, läßt sich in der Gegend nördlich von Halle eine weitgehende Kaolinisierung von Eruptivgesteinen nachweisen. Die Kaolinlagerstätten sind gut untersucht. Sie liefern das Rohmaterial zur Porzellanindustrie. Kaoline und Tone entstehen durch Einwirkung saurer Wässer auf feldspathaltige Eruptivgesteine. Gewöhnliches kohlen-säurehaltiges Wasser erzeugt Tone; es kann die Eisen- und Manganverbindungen nicht auflösen. Humushaltige, reduzierende Wässer dagegen bleichen den Untergrund, da sie wegen ihres Gehalts an organischen Substanzen („Humalsäure“) Eisen und Mangan leicht lösen können. Nur sie erzeugen Kaolin.

Es müssen zur Zeit der Kaolinbildung große Mengen Wasser, das organische Substanzen enthalten hat, in die Eruptivgesteine eingedrungen sein. Das kann nur dann sein, wenn südlich von Halle, etwa im heutigen Braunkohlengebiet, große Wälder angenommen werden. Die Vermoderung schreitet in denselben bei üppigster Vegetation und subtropischem Klima rasch vorwärts. Die Wässer aus solchen Wäldern sind braun und schwarz gefärbt durch gelöste organische Stoffe. Die humussäurehaltigen Wässer stammten größtenteils aus den Braunkohlenmooren oder deren Anfängen. Die Kaolinisierung hat schon in der jüngeren Kreide begonnen. „Aus der Tatsache, daß die mechanischen Sedimente jener Zeit nur aus den Restprodukten der Verwitterung (Quarzsanden, Kiesen, Tonen) bestehen, ist zu erkennen, daß dieser Rohhumus (aus den großen Vermoderungsdecken der Wälder der jüngeren Kreide) eine ganz bedeutende Rolle

gespielt haben muß“ (PIETZSCH, 1925, S. 243). Daß man vergebens nach den von der Lignintheorie geforderten „Kreidetrockentorflagern“ oder ihren Abkömmlingen dort suchen muß, ist bekannt.

In der oberen Kreide war diese Gegend geologisch „stabil“; sie hat sich möglicherweise vielleicht etwas gehoben. Für den Stoffkreislauf der Wälder ist das ja gleichgültig. Es galten für ihn genau die gleichen Bedingungen wie heute noch für unsere deutschen Urwaldreste.

Grundsätzlich aber wird dies alles anders mit dem beginnenden Tertiär. Die alte starre Erdkruste beginnt sich zu bewegen; es kommt zur Bildung der großen Faltengebirge, die durch die ganzen Festländer ziehen. Noch zu Beginn des Eozäns haben wir eine im großen und ganzen flachwellige Landschaft vor uns, die von ausgedehnten subtropischen Urwäldern bedeckt ist. Die Rohhumusdecke der letzteren ist nicht erhaltungsfähig. Jetzt beginnt das Gebiet in seiner Gesamtheit abzusinken. Der Grundwasserspiegel steigt dadurch. Die Moderschichten der Wälder gehen in saure Moore über. Die Vermoderung wird von der Vertorfung abgelöst. Es ist klar, daß bei dieser Art der Moorbildung die Faulschlammstufe nicht auftritt, von Ausnahmen abgesehen.

Diese Senkung geht nun nicht ganz gleichmäßig. Ruckweise einsetzende starke Bewegungen führen zur Bildung von Seen und beenden das Moorstadium. Flüsse können dann zwischendurch ihre Gerölle einschwemmen. Die Seen können ein zweites Mal verlanden usw. Erfolgt die Senkung langsamer als dem Zuwachs an organischer Moorsubstanz entspricht, so kann das Moor über den Grundwasserspiegel kommen. Es kann verrotten und in ein Trockenmoor übergehen. Letzteres wäre allerdings, geologisch gesprochen, nur kurze Zeit beständig (einige tausend Jahre). Alle Beobachtungen über Dickenänderungen von Flözen und der Zwischenmittel usw. können auf diese Weise aufs beste geklärt werden.

Kehren wir wieder zum Moor zurück. Wir wollen den Unterschied zwischen Rohhumuswald und Moorwald für die tertiäre mitteldeutsche Braunkohle noch deutlicher herausarbeiten. Anhaltspunkte über die Zeit, die zur Bildung der Braunkohle benötigt wurde, können wir leicht erhalten. Bekannt ist dafür als Beispiel das Senftenberger Revier. Zählt man das mittlere Alter (aus den Jahresringen) der Stubbenhorizonte zusammen, so erhält man eine Minimalzahl für die Bildungszeit des Flözes. Wir kommen hier auf 10000 bis 20000 Jahre (PIETZSCH, a. a. O. S. 93) bei einer Flözmächtigkeit von 22 m. Das Waldmoor liefert also in mindestens 20000 Jahren 20 m Kohle. Der vermodernde Wald in einer mehr als tausendmal längeren Zeit nichts. Es herrschte also schon damals der auch jetzt feststellbare scharfe Unterschied zwischen Vermoderung und Vertorfung, und es ist ganz verfehlt, diese Grenze durch unscharfe Begriffe verwischen zu wollen.

Wir sprachen von den Stubbenhorizonten; diese sind typisch und können aber nur im Moor entstehen. Wir wissen, daß in unserem Klima Stubben im Waldmoder nicht erhalten bleiben, also müssen Moore vorhanden gewesen sein. Auch wissen wir, daß das gleiche für tropische und subtropische Wälder zutrifft. Weiter finden wir oft lange liegende Stämme unmittelbar neben den zugehörigen Wurzeln. (Nach KEILHACK bis zu 60 m.) Nur im Moor sind diese erhaltungsfähig. Es wäre eine schöne Arbeit, zu zeigen, daß diese Stämme größtenteils vermodert sein könnten, im Gegensatz zu den Wurzeln, für die ein besserer Erhaltungszustand wahrscheinlich ist. Gleiche Ansichten werden von WEISSERMEL vertreten (1930). Im vorausgehenden Abschnitt über Waldmoder zeigten wir schon, daß heute für die tropischen Wälder in Sumatra und Borneo das gleiche gilt. Auch dort ist scharf unterschieden zwischen Vermoderung und Verrottung.

Damit ist zur Genüge bewiesen, daß auch für Braunkohlen genau das gleiche gilt, was wir heute in unseren Wäldern und Mooren unter anderen Klimabedingungen und mit anderen Pflanzen feststellen. Nur das Moor liefert letzten Endes Kohle. Große Moore bilden sich nur in langsam sinkenden Gebieten bei (scheinbar) steigendem Grundwasserspiegel oder durch Verlandung. Moder liefert auch in sehr langen Zeiten, die ein 1000faches der zur Kohlenbildung benötigten sein können, keinen oder geringen organischen Rückstand irgendwelcher Art. Dadurch sind Verrottung und Vermoderung grundsätzlich verschieden. R. POTONIÉ hat diese Ansicht in vielen Fällen im Schrifttum vertreten, und das gleiche folgt auch aus den Arbeiten von BODE (1930).

### 7. Abbau älterer brennbarer Gesteine

Noch einige kurze Bemerkungen über Erscheinungen, die wir etwa mit der „Trockenmoorbildung“ vergleichen können, und zwar soll hier die Vermoderung der Jetztzeit an früher gebildeten Gesteinen besprochen werden.

R. POTONIÉ hat an den verschiedenen Lagern mitteldeutscher Braunkohle die Erscheinungen genau untersucht, die an der Stelle auftreten, an der die Kohlenflöze die Erdoberfläche treffen (R. POTONIÉ und K. STOCKFISCH, 1932).

Es zeigt sich im wesentlichen, daß die Kohlen unter dem Einfluß der Atmosphärien abgebaut werden, und zwar so stark, daß man im Muskauer Gebiet die Stellen, an denen die Flöze austreichen, als Mulden erkennen kann. Die vorher einige Millionen Jahre beständige Kohle wird also unter dem Einfluß der Atmosphärien, vielleicht auch von Kleintierlebewesen abgebaut, wenn die Vermoderung oder Verrottung durch lokale Bedingungen wieder einsetzen kann. Wir wollen hier nur kurz auf zwei

dabei auftretende interessante Erscheinungen hinweisen. Es ist bekannt, daß diejenigen Weichbraunkohlen die besten Farbkohlen geben, die unter durchlässigen Schichten nahe an der Erdoberfläche liegen, die also der Oxydation länger ausgesetzt waren. Solche Kohlen sind im Gegensatz zu den normalen Braunkohlen weitgehend oder praktisch vollständig alkalilöslich. Wäre es möglich, daß hier eine Parallele bestünde zu der von SCHRADER gefundenen Oxydation des Lignins in stark alkalischem Zustand? Letzteres wird bekanntlich unter den angegebenen Umständen auch löslich. Wir hätten dann folgendes: Vor der Oxydation wären nur die Huminsäuren, die wir ja aus den Kohlenhydraten ableiten, löslich, der vom Lignin stammende Anteil, bzw. auch Huminsäureanhydride, Laktone usw., unlöslich. Nach der Oxydation wird auch der Ligninanteil löslich. Man könnte so also gegebenenfalls sogar beide Anteile trennen, doch möchten wir dies nur in Form einer Arbeitshypothese kurz andeuten, ohne es durch Versuche irgendwie stützen zu können. Sollten diese Oxydationsprodukte vielleicht irgendwie mit WHEELERS Ulminsäuren zu vergleichen sein?

Einige wenige Worte zu den Sapperiten (GOTHAN, 1922). Es handelt sich dabei um weiße, zusammenhängende „Holzstücke“ mit manchmal etwas zerfaserten Körpern, die an der Oberfläche lignitischer Braunkohlenflöze vorkommen, von R. POTONIÉ „Sapperit“ genannt. Chemisch bestehen sie fast nur aus Zellulose. Ihre Entstehung ist so zu denken, daß durch das durchlässige Hangende von oben her die Oxydation der Braunkohlen einsetzte und durch vielleicht schwach alkalische Wässer die Huminsäuren und die oxydierten Ligninabkömmlinge weitgehend herausgelöst wurden.

Noch eine dritte Erscheinung sei hier kurz erwähnt, die auf Oxydationen zurückzuführen ist. Wir denken an die Pyropissite und Schwelkohlen. Bekannt ist, daß sie mit Vorliebe unter einem durchlässigen Hangenden auftreten (RAEFLER, 1912, GOTHAN, 1925). H. POTONIÉ gab schon 1905 an, daß Pyropissite sich dann gebildet haben könnten, „wenn Braunkohlenlager während ihrer Entstehung Trockenpartien aufwiesen, so daß die Verwesung Platz greifen konnte und dann bei entsprechender Zusammensetzung der Flora ein Wachsharz zurückbleibt“. „Auch bei rezenten Torfen kann man Anreicherungen von Harz beobachten, wo sie Verwesungsbedingungen ausgesetzt sind.“

Es soll mit dieser Beschreibung der verschiedenen Oxydationserscheinungen alter Brennstoffe nur darauf hingewiesen werden, daß die Vermoderung und Verrottung usw. im Gegensatz zur Vertorfung nur zerstörend wirken kann und letzten Endes auf das Verschwinden organischer Schichten hinarbeitet.

## F. Übergang der verschiedenen Torfarten in Braunkohlen und Steinkohlen

Über den zeitlichen Verlauf der Inkohlungsreaktion in Natur und Versuch haben wir im 5. Teil der Arbeit schon berichtet. Kurz sei das dort Gefundene, soweit es die Natur betrifft, nochmals angegeben. Tote Pflanzen, die vor dem Angriff der Mikroorganismen geschützt werden, sind sehr lange beständig. Aus Kohlenhydraten z. B. bilden sich erst nach rund tausend Jahren die ersten kleinen Huminsäuremengen. In etwa 10000 Jahren ist die Hälfte umgesetzt und in 100000 Jahren die gesamten Kohlenhydrate. Es gibt aber auch gelegentliche Ausnahmen davon, so fand W. GOTHAN, daß die „Sapperite“ wesentlich aus reiner Zellulose tertiären oder posttertiären Alters bestanden (s. Bem. S. 116).

Es sind das nur ganz rohe Werte, und Abweichungen sind uns in großer Menge bekannt. Solche abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten können bedingt sein durch die Reaktion des Mediums, durch wechselnde Temperaturen, durch das Ausgangsmaterial usw. In einigen Millionen Jahren (ca. 5) erreichen Kohlenhydrate die Stufe der Braunkohle. Etwa 20—30 Millionen Jahre sind zur Bildung junger Steinkohlen nötig und 100 Millionen Jahre liefern größenordnungsmäßig die Endkohle<sup>3)</sup>.

Für Lignin gilt sinngemäß das gleiche. Hier beginnt die eigentliche Inkohlung erst nach etwa 1000000 Jahren und läuft dann gemeinsam mit den Kohlenhydraten. Die vorher angegebenen Zahlen sind durch geologische Untersuchungen und künstliche Inkohlung belegt.

Über den Verlauf der Bildung von Braunkohle und schließlich Steinkohle aus Torf ist man sich durchaus nicht einig. Vorerst wollen wir hier nur das Schicksal der organischen Ablagerungen aus sauren Mooren, also des Torfes aus Waldmooren oder Hochmooren untersuchen. Wir erwarten, daß aus diesem humose Braunkohlen, etwa von der Art unserer mitteldeutschen, und später glanzkohlige Steinkohlen entstehen. Wir wissen ja, daß die jüngeren Vitrite noch pflanzliche Gewebe in größerer Zahl in guterhaltenem Zustand zeigen, daß sie also bestimmt nicht auf Faulschlamme und ähnliches zurückzuführen sind.

In der Frage, ob sich aus Torf überhaupt Braunkohlen und Steinkohlen bilden können und wie die Bildung vor sich geht, wird die Annahme, daß wir hier Glieder einer einheitlichen Bildungsreihe vor uns haben, zum Teil für falsch erklärt. Aus unserem Hochmoortorf, so liest man oft, könnten nie etwa Braunkohlen oder auch vitritische Steinkohlen entstehen. Viele darauf bezügliche Einwände wurden im Vorausgehenden

<sup>3)</sup> Es muß hier bemerkt werden, daß die Zeit allein als Faktor nicht genügt, wie die russische Braunkohle zeigt. W. G.

schon erledigt. Wir halten die chemischen und biologischen Unterschiede im Pflanzenmaterial für bedeutungslos, da alle Pflanzen die gleiche Endkohle geben. Auch glauben wir, daß die geologischen Unterschiede nicht von allzu großem Einfluß sind. Die Braunkohlen entstanden z. B. in sich senkenden Waldmoorgebieten, ebenso die Steinkohlen, die zum Teil auf küstennahe Sümpfe zurückzuführen sind. Unseres Erachtens würden die Braunkohlen ebenso wie die jetzigen Hochmoore in entsprechend langen Zeiten in Steinkohlen übergehen, die chemisch nicht viel von unseren heutigen verschieden sein dürften (vgl. GOTHAN, Kohle und Erz, 1926, S. 916).

Die Ansichten über die Bildung von Steinkohlen und jüngeren Stufen lassen sich in 4 Gruppen unterbringen:

- a) Rein chemische Reaktionen bei normalen Temperaturen, BERGIUS 1910,
- b) Chemische Reaktionen bei erhöhten Temperaturen, ERDMANN etwa 1920—1925,
- c) Permutitreaktionen, TAYLOR 1926,
- d) Biologische Reaktionen, LIESKE 1930 und weiter auch TERRES 1915—1935.

Wir wollen die 4 Gruppen genauer untersuchen, und zwar nach der Zeit ihrer Entstehung geordnet.

Kurz noch einige Worte über die Metamorphose Torf—Braunkohle—Steinkohle, um zu zeigen, daß sie der Natur vollständig entspricht.

STADNIKOW beschreibt in Brennstoffchemie 13/101 (1932) eingehend den Übergang von Braunkohlen in Steinkohlen an übereinanderliegenden Flözen. Er ist vollkommen kontinuierlich. Für uns ist damit der Übergang bewiesen.

A. HEIM und R. POTONIÉ (1932) beschreiben ebenfalls Kohlenvorkommen in Sumatra, bei denen ein lückenloser Übergang von noch lebenden Mooren und Sümpfen zu tertiären Kohlen, die dort steinkohlenähnlich geworden sind, sich exakt nachweisen läßt.

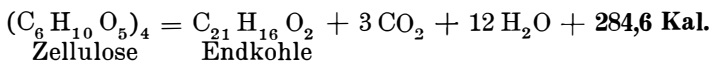
Bekanntlich liegen auch viele Versuche vor, um junges Material der verschiedensten Art, Pflanzen, Torf, Braunkohlen in höher inkohltes Material umzuformen. Die ältesten sind die hier oft beschriebenen von BERGIUS. Ziemlich nahe kommen dann ähnliche Versuche von BERL und seinen Mitarbeitern. Erwähnt seien der Vollständigkeit halber Versuche im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut, die negative Resultate ergaben, weil sie unter falschen Voraussetzungen und unter ungeeigneten Bedingungen (100° zu tiefe Temperatur) ausgeführt wurden. Die letzten Versuche stammen von GROPP und BODE (1932). Die zu prüfenden Materialien wurden in Ton gebettet und einem Druck von 1800 Atm. und einer Temperatur von

bis zu 300° C ausgesetzt. Ergebnis: hochglänzende, spröde, vitritähnliche Kohlen (auch chemisch ähnlich).

Nochmals möchten wir bei dieser Gelegenheit erwähnen, daß bei der Herstellung künstlicher Kohlen nur Wert auf chemische Gleichheit zu legen ist. Das Übereinstimmen irgendwelcher physikalischer Eigenschaften wie Farbe, Glanz, Bruchgefüge ist Nebensache und für die Beurteilung des Erfolges absolut unwichtig. Es gelingt uns im Versuch ja nie, ähnliche Verhältnisse zu schaffen, wie sie in der Natur vorliegen.

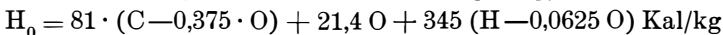
#### a) BERGIUS (1910) — Rein chemisch — Normale Temperaturen

Der Leitgedanke der bekannten Arbeit von BERGIUS (Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle [1913]) ist für die Inkohlung der folgende: Zellulose und andere pflanzliche Stoffe sind im thermodynamischen Sinn instabil. Sie streben also beständigeren Zuständen zu. Der Übergang zu diesen ist ein wärmeliefernder Vorgang. BERGIUS hat damals näherungsweise auch die zur Inkohlung notwendige Zeit berechnet (5 000 000 Jahre). Er formulierte 1913 die Kohlenbildung nach der angegebenen Summenformel:



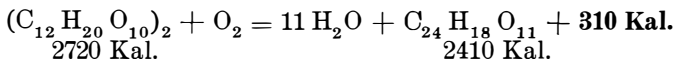
Mit neueren Verbrennungswärmen erhalten wir etwa 330 Kal.

Um einen Anhaltspunkt für die Reaktionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Inkohlungsstufen zu erhalten, zerlegen wir die Umsetzung in Abschnitte: Huminsäuren — Braunkohle — Steinkohle — Anthrazit. Als Verbrennungswärme der Zellulose setzen wir 4185 Kal. als neuesten Wert. Für die einzelnen Inkohlungsprodukte benutzen wir die sehr genaue Formel von STEUER (Brennstoffchemie 7/344 [1926]):



Wir beziehen alle Werte auf die stöchiometrischen Formeln.

#### 1. Huminsäure aus Zellulose

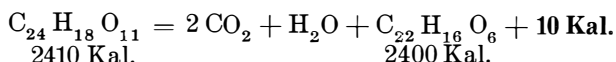


Diese erste Stufe ist also sehr stark wärmeliefernd. Sie wird verhältnismäßig schnell ablaufen. Charakteristisch ist für diese Reaktion das folgende: Inkohlt man Zellulose usw. unter Öl, so läuft die Umsetzung ganz gleichmäßig. Der Temperaturkoeffizient ist sehr nahe 2 (Reaktionsgeschwindigkeitsverdoppelung für je 10° Temperatursteigerung). Wird Zellulose unter Wasser inkohlt, dann treten Störungen auf. Als erstes eine Hydrolyse zu löslichem Zucker (z. B. SCHOLLER-BERL). Dann folgt



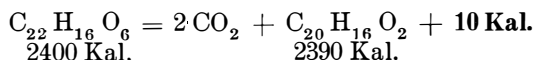
eine oft sehr stürmische Kondensation. In der Natur beobachten wir hier die verschiedensten Verhältnisse. In einem Fall bleiben nicht unerhebliche Zelluloseanteile Millionen Jahre erhalten (Zellulose in Braunkohlen, z. B. Sapperite). In anderen Fällen ist in einigen tausend Jahren die Huminsäurebildung fast beendet. Gleichaltrige Proben geben sehr oft stark schwankende Huminsäurewerte. Wir haben den Eindruck, also ob Zellulose in der Natur sehr stabil sei, aber unter irgend welchen noch unbekanntem Umständen dann doch einmal inkohle und daß dieser Vorgang dann oft verhältnismäßig rasch erfolge.

## 2. Braunkohle aus Huminsäuren



Wir finden hier nur mehr eine sehr kleine Energiestufe. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird also entsprechend kleiner werden.

## 3. Steinkohle aus Braunkohlen

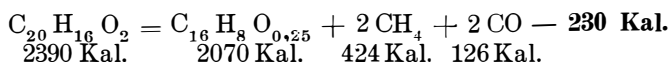


Diese Umsetzung verläuft ebenfalls praktisch ohne Energieänderung. Die treibenden Kräfte sind sehr klein geworden. Leicht kann die Reaktion ganz einfrieren und nicht mehr weiterlaufen (Karbonische Braunkohlen!).

\*

Wir haben also nur bis zur Huminsäurebildung ein starkes Energiegefälle und damit verbunden eine verhältnismäßig hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Ist diese erste Stufe aber einmal erreicht, dann geht es nur mehr sehr langsam weiter.

## 4. Anthrazit aus Steinkohle



Dieser Vorgang, der natürlich auch anders formuliert werden könnte, ist also stark wärmeverbrauchend. Wir kommen im folgenden Abschnitt IV noch darauf zurück. Die Kohlenbildung soll also ganz von selbst verlaufen. Voraussetzung ist nur, daß das pflanzliche Material vor der Zersetzung durch Mikroorganismen bewahrt bleibt. Es wird bei dieser Art der Inkohlung schließlich ein Endpunkt, die Endkohle, erreicht. Dieser Haltepunkt wird auch in sehr langen Zeiten nicht überschritten, und zwar in Natur und Versuch (83,3% C; 5,5% H). Es ist dies der Festpunkt, von dem unsere ganzen Untersuchungen über die chemische Struktur und die Bildung der Kohle ausgegangen sind.

Erst bei gleichzeitiger Wirkung extrem hoher Drucke und hoher Temperaturen erfolgt eine weitere Anreicherung des Kohlenstoffs, die Anthrazitbildung (siehe Abschnitt IV).

Kurz seien einige Vorgänge erwähnt, die für und gegen die von BERGIUS gemachte Annahme sprechen. Für die Annahme ist die geothermische Tiefenstufe. Sie beträgt normalerweise etwa 30 m für 1° C. In brennbaren Gesteinen oder in der Nähe derselben werden viel größere Gradienten gefunden, z. B. in böhmischen Pechkohlen (Ossegg) nur 5,2 m für 1° C (KAYSER, Geologie I/67, HÖFER). Dies kann nur dann der Fall sein, wenn dort wärmeliefernde Umsetzungen vor sich gehen. Die Inkohlung kommt dafür allein in Frage. Stoffwechselvorgänge von Kleinlebewesen scheiden wohl aus, denn sie sind nicht in solcher Menge vorhanden, um die gefundenen Werte ergeben zu können.

Aus Zentralrußland ist im Moskauer Becken eine Braunkohle bekannt, die aus der frühen Steinkohlenzeit stammt, aber noch einen verhältnismäßig niederen Inkohlungsgrad zeigt (70,8% C; 6,8% H). Die Kohle ist ganz flach gelagert und soll seit ihrer Bildung nie von größeren Schichten anderer Formationen überlagert worden sein. Mit anderen Worten: die Kohle ist seit ihrer Entstehung nie höheren Drucken oder Temperaturen ausgesetzt gewesen. ERDMANN schließt daraus, daß die BERGIUSsche Inkohlung bei niederen Temperaturen (0—20° C) schon bei der Braunkohlenstufe Halt mache. Wir wissen aus Versuchen, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit bereits sehr klein geworden ist. Die BERGIUSsche Ansicht muß also in Verbindung mit neueren Arbeiten, auf die wir gleich eingehen werden, dahin erweitert werden, daß für den Übergang von Braunkohlen zu Steinkohlen etwas höhere Temperaturen unbedingt nötig sind.

Ergänzend sei noch angegeben, daß die Gesteine, die diese Tulakohle einschließen, selbst noch sehr jung erscheinen. Sie ähneln trotz ihres Alters känozoischen bis mesozoischen Schichten. Auch dies spricht, wie oben angeführt, schon dafür, daß nie irgendwie nennenswerte Drucke oder höhere Temperaturen mitgewirkt haben können.

Wir haben hier gesehen, daß bei dauernd sehr tiefen Temperaturen die Kohlenbildung langsamer verläuft oder eher zum Stillstand kommt als normal ist, und wir wollen als Gegenstück dazu ein Beispiel bringen, daß bei dauernd etwas erhöhten Temperaturen die Kohlenbildung bedeutend rascher vor sich gehen kann als angegeben. In der schon oft angeführten Arbeit von HEIM und POTONIÉ über Kohlen aus Sumatra findet sich die Angabe, daß dort Steinkohlen tertiären Alters gefunden werden. Die Überlagerung durch Gesteine kann nicht sehr groß gewesen sein. Sie wird auf weniger als 1000 m angegeben. Die Kohlen sind Saprohumolithe und stammen aus einem sehr zellulosereichen Faulschlamm von ruhigen,

stehenden, seichten Wässern. Es ist nun bekannt, daß biologische Reaktionen einen sehr viel höheren Temperaturkoeffizienten zeigen als die Umsetzungen zwischen unbelebten Stoffen. Nehmen wir hier einmal an, wir würden bei  $2,5^\circ$  Temperatursteigerung bereits eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit finden; setzen wir die mittlere Jahrestemperatur gleich  $20^\circ$ , so können wir rechnermäßig die Beobachtung mit früher angegebenen Versuchen in Übereinstimmung bringen. (Es ist eine ganze Anzahl biologischer Reaktionen bekannt, bei denen bei viel kleineren Temperatursteigerungen als  $2,5^\circ$  bereits eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt.)

Im Karbon kommen abgerundete Gerölle vor, die teilweise aus Kohle bestehen. Daraus folgt wieder, daß die Steinkohlenbildung schon innerhalb des Karbons ziemlich weit fortgeschritten sein muß, denn wenn damals Torf oder auch Braunkohle vorgelegen hätte, so hätten diese kaum zur Bildung dieser Gerölle führen können<sup>4</sup>). Es ist also wahrscheinlich, daß auch in diesem Fall die (Stein-)Kohlenbildung ziemlich rasch vor sich ging. Auch damals hatten wir wohl höhere Temperaturen als heute.

Die BERGIUSSchen Überlegungen gelten immer nur für die rein freiwillig, ohne Mitwirkung von Organismen verlaufenden Reaktionen. Wir werden im nächsten Absatz über die Sümpfe und Sumpfmoores noch sehen, daß es eine zweite, von dieser etwas verschiedene Kohlenbildungsart gibt, deren erstes Stadium auf dem luftfreien Stoffwechsel von Kleinlebewesen begründet ist. Diese Lebensvorgänge sind es, die den hohen Temperaturkoeffizienten haben, und wir sehen ja auch, daß die beiden hier angeführten Arten der zu raschen Kohlenbildung mindestens teilweise auf Faulschlamme, also auf biologische Umsetzungen zurückzuführen sind. Die Kohlenbildung in den praktisch sterilen Wald- und Hochmooren dagegen erfolgt nach der von BERGIUS angegebenen Art.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man im Schrifttum über die Geschwindigkeit der Inkohlung gelegentlich auch andere Ansichten findet. TERRES z. B. vergärt ausgewaschene Sphagnen in wenigen Monaten zu Fasertorf. TAYLOR gibt im Nildelta „Fusite“ an, die nur etwa 2000 Jahre alt sind. Fusit bildet sich ja bei Branderscheinungen sozusagen plötzlich und gerät als solcher in die Kohle (s. S. 112).

#### b) ERDMANN 1920—1925 — Zur Bildung von Braunkohlen und Steinkohlen sind höhere Temperaturen nötig

ERDMANN geht von der bekannten Tatsache aus, daß es gelingt, niederinkohlte Materialien durch passendes Erwärmen höher zu inkohlen. Es

<sup>4</sup>) GOTHAN (Kohlen, 1937, S. 142) betont, daß die Annahme einer hartbraunkohligen Beschaffenheit der Gerölle zur Erklärung dieser Steinkohlegerölle genügt.

wird einmal gefunden, daß für jede Inkohlungsstufe eine Mindesttemperatur besteht, unter der eine weitere Inkohlung nicht oder höchstens äußerst langsam eintritt. Die Temperaturen liegen um so höher, je höher der Kohlenstoffgehalt der Probe gefunden wird. Es wird dann daraus geschlossen, daß der erreichte Inkohlungsgrad im wesentlichen ein Maß der während der Bildung aufgetretenen Höchsttemperatur sei. Andere Faktoren wie Zeit und Druck sind weniger wichtig.

Natürliche Kohlen werden auf folgende Weise untersucht. Man erhitzt die Proben und bestimmt die jeweils abgegebenen Gasmengen, welche als Maß der Zersetzung = Inkohlung gelten, als Temperaturfunktion. Es wird dabei gefunden, daß bis zu einer bestimmten Temperatur nur kleine Gasmengen auftreten. Von diesem Punkt ab aufwärts nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark zu. Dieser Wendepunkt heißt die Zersetzungstemperatur der Kohle.

Diese Zersetzungstemperatur wird für die Höchsttemperatur gehalten, die die Kohle während der Bildung erreichte. Es ergibt sich, daß sie dem Inkohlungsgrad proportional ist. (Gewöhnliche Braunkohlen geben Temperaturen um 200°, aber auch tiefere Temperaturen würden mit den Ergebnissen übereinstimmen. Pechkohlen geben etwa 290° und darüber, Ruhrsteinkohlen über 325°. Vergleiche dazu z. B. STACH, Brennstoffchemie 14/201 [1933]. Es werden dort tiefere Temperaturen für die Zersetzung angegeben — Salze der Huminsäuren.)

ERDMANN'S Ergebnisse erscheinen verblüffend einfach und erklären manches, z. B. die schon erwähnte Tulakohle. Doch gibt es viele Tatsachen, die direkt nicht damit ganz zu vereinbaren sind. Am meisten wird, meist zu Unrecht, die Angabe angegriffen daß Huminsäuren oder Braunkohlen bei Temperaturen über 250° in Steinkohlen übergehen. Wir dürfen nie erwarten, daß unter diesen Bedingungen Stoffe erhalten werden, deren mechanische Eigenschaften der Steinkohle gleichen. Nur die chemischen Eigenschaften sind, wie in dieser Arbeit wiederholt schon angegeben, zum Vergleich heranzuziehen. Weiter ist nach unseren Erfahrungen 250° eine etwas niedrigere Temperatur. Wohl beginnt dabei die weitere Inkohlung der Huminsäuren etwas lebhafter zu werden, doch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten noch sehr klein. Überschlagsmäßig läßt sich nach den S. 16 ff. dieser Arbeit gemachten Angaben berechnen, daß in rund einem Jahr die Stufe der Endkohle (83,5% C) dabei erreicht würde.

Weiter wäre gegen ERDMANN einzuwenden, daß die von ihm gefundenen Temperaturen höher sind als die in der Natur erreichten. Wir haben jetzt seit wenigen Jahren ja Anhaltspunkte dafür, welche Temperaturen Kohlen während der Entstehung durchgemacht haben können. Sie sind niedriger als die vorhin angegebenen. Trotz alledem wollen wir daran festhalten, daß ERDMANN'S Ergebnisse für uns ziemlich wichtig bleiben. Wir können

sie mit einer kleinen Erweiterung leicht den neuesten Ergebnissen anpassen. Wir können für jedes Material die Zersetzungstemperatur finden, bei der die Geschwindigkeit der Inkohlungsreaktion stark zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun ein sehr relativer Begriff. Wir haben in der Natur ungeheure Zeiträume zur Verfügung. Infolgedessen werden wir hier mit wesentlich tieferen Temperaturen auskommen. Wir betrachten also ERDMANNS Zersetzungstemperaturen nicht mehr als die der Natur entsprechenden, sondern nur mehr als Vergleichsgrößen. Als solche leisten sie gute Dienste und erklären manche sonst rätselhaften Erscheinungen eindeutig. Zu ergänzen wären ERDMANNS Ansichten weiter darin, daß er den Einfluß des Druckes unterschätzte.

Eine neuere Arbeit über die Temperaturen bei der Kohlenbildung ist von NEUMANN, Brennstoffchemie 15/25 (1934). In chinesischen Glanzbraunkohlen (Eozän) wurden Tropfen von hellgelbem Harz eingebettet gefunden. Es waren immer runde längliche Gebilde, nie kantige Stücke (Rhabdopissit). Das Harz muß also einmal weich gewesen sein. Erweichungspunkt = plastische Zone als untere Temperaturgrenze. Als obere Temperaturgrenze finden wir den Zersetzungspunkt. Das Harz ist unserem Bernstein ähnlich (Schmelzpunkt 335°). Die Zersetzungstemperatur ist etwa der Schmelztemperatur gleich. Erhitzt man das Harz vorsichtig, so beobachtet man bei 265° bereits Tropfenbildung (plastisch). Über 320° beginnt die Zersetzung. Zwischen beiden Temperaturen muß nach NEUMANN die Kohle gebildet worden sein. Auf ähnlichem Weg wird für mitteldeutsche Braunkohle 150—180° festgestellt. Junge Ruhrkohlen (Brassert) ergeben 230—300°. Es ist das eine gute Übereinstimmung mit ERDMANN, weiter mit ähnlichen Angaben von PETRASCHECK (1930) und von BODE (S. GROPP u. BODE 1932).

Es ist möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, daß die Temperaturen in Wirklichkeit tiefer waren. In den langen zur Verfügung stehenden Zeiträumen und bei den oft hohen Drucken treten plastische Zustände leichter ein. NEUMANN (1934) bringt S. 196 dann noch einige weitere Temperaturen.

Braunkohle Borneo	197—230°
Pechbraunkohle	200—230°
Rheinische Braunkohle	260—315°
Steinkohle Brassert	230—300°.

\*

In Kohlen und besonders in Erdölen werden auch Abkömmlinge des Hämins und des Chlorophylls und anderer Pflanzenfarbstoffe gefunden, z. B. TREIBS, Liebigs Annalen 509/103 und 510/42 (1934). Temperaturen über 200° sind für diese Vorkommen ausgeschlossen. Es scheidet damit alle Druckdestillationen und ähnliches für die Erdölentstehung aus.

\*

Ähnliche Ergebnisse erhält KIRCHHEIMER (1934) durch Untersuchung der in Kohlen enthaltenen Sporen. (Zersetzung derselben als Temperaturfunktion.) Erdige Braunkohlen haben sich bei höchstens 130° gebildet. Tiefere Temperaturen sind wahrscheinlich. Glanzbraunkohlen (Pechkohlen) weisen auf 130—200° hin. Junge Steinkohlen ebenfalls. Noch höhere inkohlte Steinkohlen, also über 84% C, sind während der Bildung über 200° erwärmt worden. Diese niederen Temperaturen sind wahrscheinlicher als die ERDMANN'S.

Damit in guter Übereinstimmung sind die Angaben von PETRASCHECK (FUCHS, 1931, S. 386, und 1933). Lignitische Kohlen aus der Aachener Kreide waren maximal von 500 m Deckschicht überlagert (Höchsttemperatur 30—40°).

\*

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Inkohlung bis zur erdigen Braunkohle wohl bei tieferen Temperaturen verlaufen kann, daß aber höhere Inkohlungsstufen höhere Temperaturen zur Voraussetzung haben, und zwar junge Steinkohlen etwa bis zu 200°. Steinkohlen über 84% müssen noch höhere bis jetzt unbekannte Temperaturen durchgemacht haben. Anthrazite waren bestimmt über 340°, vermutlich noch höher erhitzt. Siehe S. 115.

\*

Gelegentlich wird auch die Ansicht geäußert, daß hauptsächlich der Druck für das Fortschreiten der Inkohlung maßgebend sei, z. B. LEHMANN und HOFFMANN, Glückauf 68/793 (1932).

#### c) TAYLOR, 1926 — Permutitreaktionen

TAYLOR untersucht die Torfbildungen am Delta des Nil. (Z. B. Fuel 5/195 [1926], 6/359 [1927], 7/230 [1928].) Er findet dort Torf, der oft von Tonschichten überlagert ist. Der Einfluß dieser Deckschichten ist sehr groß. Alkalitone können durch Basenaustausch mit Wässern, die Salze der Erdalkalien gelöst enthalten, in Permutitreaktion schwache Laugen ergeben (Ph 8—9). TAYLOR behauptet nun, daß ohne Deckschicht der bekannte saure Torf entsteht; haben wir eine Deckschicht, die keine Alkaliionen abgeben kann, so sollen wir letzten Endes Braunkohlen erhalten; gibt die Deckschicht dagegen Alkaliionen ab, so entsteht nach TAYLOR Steinkohle und Fusit. Ziemlich unabhängig vom Ausgangsmaterial und der Zeit soll nur die Deckschicht bestimmen, was geschieht.

Über die einzelnen Elemente der Steinkohle gibt TAYLOR an, daß Clarit aus Blättern, Kutikeln, Samen usw. entstünde. Vitrit sei umgewandelter Dopplerit (= Huminsäuregestein), Fusit endlich sei alkalisch zersetzter gashaltiger Torf.

„Irgendwelche Beweise dafür, daß die Zellulose der Pflanzen nicht auch in gewissem Umfang an der Kohlenbildung beteiligt war, liegen aber bisher nicht vor.“

Wir lehnen den Hauptteil dieser Schlüsse allgemein ab; es ist aber bestimmt ein gewisser Kern in den Beobachtungen enthalten. Wir werden im folgenden Abschnitt über Faulschlammgesteine näher darauf eingehen.

Hier sei nur das biologisch Wichtigste herausgestellt. Wir wissen, daß im normalen sauren Moor praktisch der Stoffwechsel der Mikroorganismen gleich Null ist. Wird nun dieses Moor von Tonschichten überlagert, wie es im Nildelta zum mindesten früher jederzeit möglich war, so wird durch den Basenaustausch usw. bald die Säure neutralisiert sein. Anaerobe Bakterien können dann wieder mit Abbaureaktionen beginnen, und TAYLOR stellte das auch tatsächlich fest.

Nach unserer Ansicht ist es durch nichts bewiesen, daß auf diese Weise dann Steinkohle entsteht. Auch die Tatsache, daß Deckschichten von Steinkohlen und Anthraziten im Basenaustausch schwach alkalische Lösungen geben können, halten wir für nicht besonders bemerkenswert, denn fast alle Sedimentgesteine etwa mit Ausnahme von reinen Quarzsanden und ähnlichem werden das auch tun.

#### d) TERRES 1915—1935, LIESKE etwa 1930

##### Biologische Reaktionen

Zuerst seien die Arbeiten von LIESKE besprochen, da diese früher zusammenhängend veröffentlicht wurden. Er hat die von FR. FISCHER und SCHRADER um 1920 herum aufgestellte Lignintheorie nach der biologischen Seite hin stark erweitert und dann festgestellt, daß die Kleinlebewesen nicht nur in verschiedenen Mooren und im Moder vorkommen, sondern auch in Braunkohlen und Steinkohlen (1928). Von einigen Seiten werden diese letzteren Bakterien angezweifelt, doch konnte LIESKE zeigen, daß man auch unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln aus unverritzten Blöcken solche züchten kann. Das gleiche wurde von LIPMANN unter sehr scharfen Bedingungen bestätigt (1932). Unsere Ansicht über die Kohlenbakterien deckt sich etwa mit der von FARREL und TURMER (1932). Auch wir halten lebende Karbonbakterien oder gar noch ältere (LIPMANN) für äußerst unwahrscheinlich. Sie sind bestimmt irgendwie auf noch nicht genauer angebbaren Wegen vor nicht allzulanger Zeit in die Proben eingedrungen. Auch die Entgegnung von LIESKE dazu überzeugt uns keineswegs. Es können eben nur die wenigen von ihm gefundenen Formen kümmerlich leben, alles andere geht zugrunde. Wenn LIESKE auch glaubt, daß Bakterien schließlich in allen Gebieten anzutreffen seien und nur nach der Tiefe hin

durch hohe Temperaturen, etwa 70—90°, begrenzt sind, so macht dies die von ihm darauf aufgebaute Hypothese nicht wahrscheinlicher.

Bis etwa 1930 ließ man wohl den Torf biologisch entstehen und nahm dann weiter eine rein chemische Umsetzung ohne Organismen an. Um diese Zeit erweiterte dann LIESKE die Theorie dahin, daß die zwar kümmerlichen, aber charakteristischen Mikroorganismen den Torf weiter durch Stoffwechselforgänge anaërob in Braunkohle und Steinkohle überführen würden. Durch Versuche kann dies naturgemäß nur schlecht nachgeprüft werden. Die uns zur Verfügung stehenden Zeiten sind eben viel zu kurz. Für den Übergang Braunkohle — Steinkohle ist diese Form abzulehnen, da wir der Auffassung sind, daß wir dabei Temperaturen bis zu 200° nötig haben. Für die Anthrazit- oder Graphitbildung wurden Bakterien noch nicht in Anspruch genommen. Bei dem allein noch zur Diskussion stehenden Übergang Torf — Braunkohle halten wir Bakterien für überflüssig, weil, wie nachgewiesen, in den zur Verfügung stehenden Zeiten die Reaktion aus thermodynamischen Gründen ganz von selbst eintritt.

\*

Die Arbeiten von TERRES wurden vor kurzem (1935) zusammengefaßt veröffentlicht. Sie betreffen im biologischen Sinn eigentlich nur Faulschlamme und nicht Torfmoore. Sie seien aber hier bereits kurz besprochen, da TERRES angibt, daß auf dem von ihm untersuchten Weg auch Torf, Braunkohle und normale Steinkohle neben Erdöl entstehen kann. Die untersuchten Vorgänge sind im folgenden Abschnitt über Saproliithe genauer besprochen. Die Braunkohlen sollen das Restprodukt einer weitgehenden aëroben Zersetzung einer Hochwaldvegetation auf trockenem, sumpfigem, manchmal auch feuchtem Boden sein (Vermoderung — Trockenmoor nach dieser Arbeit). Zellulose und Eiweiß sollen dabei durch Lebewesen fast völlig zerstört worden sein, und nur das Lignin und seine Abkömmlinge würden die Kohle gebildet haben. Wir lehnen diese Ansicht ab und haben in den Abschnitten über Waldmoder und Trockenmoor bereits die Gründe dafür angegeben.

Die Steinkohlen sind nach TERRES in erster Linie das Produkt eines anaëroben Pflanzenabbaues. Im folgenden Abschnitt werden wir Näheres angeben und zeigen, daß im Endzustand zwischen dem idealen anaëroben Abbau und der idealen Vertorfung gar keine großen Differenzen bestehen.

Nach TERRES liegt der Unterschied zwischen Braunkohlen und Steinkohlen nicht in einer grundsätzlichen Verschiedenheit des Ausgangsmaterials, sondern in den verschiedenen primären Zersetzungs Vorgängen. Bei der Braunkohle, wie schon angegeben, Moderbildung, bei der Steinkohle Faulschlamm bildung. Die Braunkohle soll größtenteils aus



dem Zellwandbestandteil Lignin bestehen, die Steinkohle dagegen auch aus dem durch Abbau von Zellulose entstehenden Eiweiß.

In sehr salzhaltigen Wässern (Meer) beschränkt sich die Vegetation auf Algen und anderes Plankton. Über Faulschlamme sollen daraus Erdöle und Asphalte werden. Wir kommen auf diese auch von uns angenommene Ansicht noch genauer zurück.

## II. Saprolithe

Der überwiegende Teil des Schrifttums behandelt die Humolithe. Bei unvoreingenommener Prüfung wird man aber bald finden, daß viele dieser Arbeiten eigentlich auch Mattkohlen und andere Saprolithe betreffen, ohne daß dies besonders angegeben ist. Unsere Steinkohlen z. B. werden zwar oft als überwiegend humolithisch hingestellt, obwohl sie erhebliche Anteile enthalten, die nicht auf saure Moore zurückzuführen sind.

Faulschlammgesteine wie Mattkohlen, Algenkohlen, Sporenkohlen, Ölschiefer und Erdöle werden vergleichsweise wenig untersucht.

Über die Entstehung des Erdöls glaubte man nach den ENGLER-HÖFERschen Arbeiten unterrichtet zu sein, wenn es auch immer sicher war, daß andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen seien. Die Bildung größerer Mattkohlenlager geht auf Faulschlamme und Sümpfe zurück. Über die chemischen und biologischen Vorgänge in diesen war bis vor kurzem kaum Sicheres bekannt. Jetzt hat sich überraschend herausgestellt, daß die Vorgänge, die die Lignintheorie für Modergebiete und für die Humusbildung nach den Arbeiten WAKSMANS annahm, im wesentlichen für Faulschlamme zutreffen. Bilden sich endlich Sapropelite unter gleichzeitiger Ablagerung von viel anorganischem Material, so können sich Ölschiefer bilden.

Daß Glanzkohlen hauptsächlich auf saure Moore (Standmoore, Waldmoore, Hochmoore) und manche Mattkohlen vorwiegend auf Faulschlamme (Sümpfe) usw. zurückgehen, konnte bisher nur petrographisch bewiesen werden (zuerst wohl H. und R. POTONIÉ). Junge Vitrite enthalten Holz, Blätter und andere gut erkennbare Zellgewebe, die nur in sauren Mooren, nicht in Sümpfen in dieser Form erhalten bleiben. Durite zeigen Sporen, Kutikeln und Harzkörper, die in eine Grundmasse, den Fundus, eingebettet sind, neben Krümeln von stark zersetztem, formlos gewordenem Pflanzenmaterial (Mikulen). Das gleiche Bild zeigen die entstehenden Faulschlamme.

Wir haben in den vorausgehenden Teilen dieser Arbeit bereits gesehen, daß es auch chemisch wohlbegründete Unterschiede zwischen beiden Hauptgruppen gibt. Weiter wollen wir hier gleich vorweg neh-

men, daß auch in sauren Mooren Duritstreifen und in Faulschlammen eingeschlossene Vitrite gebildet werden können — Streifenkohlen, die ja häufig sind. Dies zeigt uns schon die Möglichkeit verschiedener Übergänge und Zwischenstufen.

#### a) Sümpfe und Sumpfmoo re

Bis vor kurzem war hier das, was die chemischen und biologischen Verhältnisse anbelangt, umstritten und nur wenige beweisbare Tatsachen bekannt. Erst in den letzten Jahren haben hauptsächlich R. POTONIÉ, TERRES und WAKSMAN mit vielen Mitarbeitern hier begonnen, Klarheit zu schaffen.

Die geologischen Bedingungen dagegen sind seit Jahrzehnten durch die Arbeiten H. POTONIÉS u. a. gesichert. Freie Wasserflächen sind, mindestens im Binnenland, verhältnismäßig unbeständig. Das fließende Wasser und der Wind füllen die Becken durch mitgeschleppte, anorganische Teile. Lebewesen der verschiedensten Arten lagern sich nach dem Tode auf dem Grunde der Seen und verringern, wenn sie ganz oder teilweise erhalten bleiben, ihre Tiefe.

In den uferfernen Gebieten finden wir Sedimente hauptsächlich aus Algen mit anorganischem Material in verschiedenen Formen. In den seichteren Teilen kommen dann höhere Pflanzen und auch Tiere dazu, und am Uferstrand bildet sich die Schilfzone, die in geeigneten Fällen dann in das Waldmoor übergeht, an das sich dann, immer weiter vom Ufer weg, das Hochmoor anschließen kann.

Wir wollen in zwei große Gruppen gliedern. Einmal in das Gebiet des eigentlichen (reinen) Faulschlamms, wie er in solchen Seeteilen zu beobachten ist, in denen keine höheren Pflanzen leben. Chemisch ist dabei wichtig das Fehlen von Sauerstoff, also anaerobe Bedingungen. Zu erkennen ist dies am Fehlen der Mückenlarven in der obersten, aktuellen Schicht. Die niederen Pflanzen sind ligninfrei. Meist wird in diesem Gebiet noch Ton oder Kalk aus dem Wasser neben vom Wind hergebrachtem Material abgelagert. Ein gut untersuchtes Beispiel wäre dafür der Sakrower-See südwestlich von Berlin (R. POTONIÉ: 1933 und 1934; v. MEYEREN über den gleichen Gegenstand: Geol. Meld. Arb. T. H. Bln. 1932). Wir kommen bei den Ölschiefen und Erdölen noch darauf zurück.

Als zweite Gruppe nehmen wir dann die ufernahe Zone. Wir bezeichnen dieses Gebiet als Sumpf und Sumpfmoo r. Es ist jetzt in Deutschland nur mehr wenig vertreten und die hauptsächlichste Form sind die dichten Schilfzonen der Seebecken mit vorgelagerten Seerosengürteln. Unter anderen Verhältnissen kann gerade dieses Gebiet für die

Kohlenbildung sehr wichtig gewesen sein. Vor allem für die Steinkohlenbildung wäre es heranzuziehen. Chemisch und biologisch handelt es sich hier um ein Zwischengebiet, das begrenzt ist nach der Landseite hin durch das schon beschriebene saure Moor, nach der Wasserseite durch den wohl nahezu neutralen Faulschlamm. Die Geologen bezeichnen daher die dort entstehenden Gesteine je nach dem Vorwiegen der einen oder anderen Art als Saprophumolithe oder Humosaprolithe.

Bevor wir genauer auf dieses labile Gebiet eingehen, wollen wir uns mit den Verhältnissen des ausgeprägten Faulschlammes genauer befassen.

#### Biologisches:

Hochmoore und Waldmoore sind stark sauer (Ph 3—4) und zeigen praktisch im Inneren keine Mikroorganismen. Flachmoore, Sümpfe und Faulschlamm reagieren nahezu neutral (Ph 6—7), gelegentlich sogar schwach alkalisch und enthalten große Mengen lebender Bakterien usw.

Einige Zahlen von WAKSMAN aus Florida (1930):

Tiefe	P <sub>h</sub>	Bakt. in Millionen	Cellulose zerstörend	Nitrifizierend	Anaerob
0 cm	6,2	9,6	++	+++	+
24—40 "	6,4	32,8	++	++	++
50—62 "	6,5	3	++	++	++
110—120 "	6,3	1,6	+	+	+++

Ausschlaggebend ist, wie wir ja schon wissen, die Reaktion des Wassers. Es ist bekannt, daß Hochmoor nach dem Neutralisieren oder Auswaschen der Säure zu „gären“ beginnt unter Bildung dunkler Lösungen.

#### Chemisches:

Einige Zahlen aus der gleichen Arbeit WAKSMANS (Neutrales Flachmoor in Florida):

Tiefe	P <sub>h</sub>	Bitumen %	„Hemicellulose“ %	Cellulose %	„Lignin“ %	Eiweiß %	Asche %
12 cm	5,9	0,7	13,4	0	38,4	22,5	13,2
18 cm	6,3	1,1	10,2	0	50,3	18,7	10,1
160—180 cm	6,3	0,5	9,3	0	57,8	14,8	10,2
160 cm	6,7	0,8	8,6	0	42,1	19,8	15,0

Bitumen ist nur in kleiner Menge vorhanden. Die Kohlenhydrate sind bis auf kleine Mengen nicht näher definierter Hemizellulosen verschwun-

den; dafür ist der Lignin-Eiweiß-Kern entstanden. Über die Inkohlung fehlen Angaben. Auffällig sind im Vergleich zu entsprechenden Hochmoorprofilen die hohen Aschenwerte.

WAKSMAN beschreibt auch Versuche, solche „Torfe“ durch „biologische Synthesen“ herzustellen (1932). Um Unklarheiten aus dem Wege zu gehen, lehnen wir das Wort „Torf“ hier absolut ab. Torf bildet sich nur in sauren Torfmooren. Er benutzt als Ausgangsmaterial Maisstengel, Eichenblätter und Torfmoose; es wird ein Jahr anaërob unter Wasser zersetzt. Der Rückstand besteht in Prozenten der angewandten Stoffe aus folgendem:

	Mais %	Eiche %	Sphagnen %
Insgesamt	38,2	80,7	90,5
Ätherlöslich	37,6	55,1	121,0
Wasserlöslich	12,7	12,3	16,6
Hemicellulose	35,2	90,7	80,5
Cellulose	35,5	81,3	75,8
Lignin	67,3	107,5	121,6
Eiweiß	170,5	308,7	63,2

Im Mittel enthält der Rückstand nach einem Jahr also noch 50% der Gesamtkohlenhydrate, 100% des Lignins, und das Eiweiß hat bereits auf 180% zugenommen. Er wird als torfartig beschrieben, das ist aber mit Nachdruck abzulehnen.

Würde man aus diesen Versuchen eine Halbwertszeit der Zersetzung berechnen, so erhielte man für Mais unter 1 Jahr, für Eichenblätter 3 Jahre und für Moos etwa 7 Jahre. Diese Werte stehen in schroffem Widerspruch mit der Torfbildung.

Erwähnt sei, daß H. POTONIÉ bereits (1910) ähnliche Versuche ohne rein chemische Auswertung beschrieben hat. Er glaubte diese Vorgänge etwa mit einer der Flachmoortorfbildung vorausgehenden Vermoderung vergleichen zu können und gibt weiter an, daß ohne diese die Bildung im Versuch viel zu lange dauern würde.

TERRES und Mitarbeiter haben vor kurzem ihre Arbeiten zusammenfassend veröffentlicht (1935). Es handelt sich hier um ein Gegenstück zur Lignintheorie. Letztere will alles durch Waldtorfe (fälschlich oft Moder geheiß) erklären. TERRES legt größten Wert auf die Vorgänge in Faulschlamm und ähnlichen und kommt dabei, soweit wie wir es jetzt beurteilen können, der Bildung der Saprolithe sehr viel näher, als es der Lignintheorie bei den Humolithen möglich war. Er geht unseres Erachtens aber insofern zu weit, als er für alle Kohlen usw. ähnliche Bildungsgänge annimmt.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit: Biologischer Abbau von Sphagnen. Torfmoos wird gut ausgewaschen, zerkleinert und der anaeroben Zersetzung bei 20—25° überlassen. Nach 1 Jahr beträgt der Rückstand knapp 80%. Daraus berechnet sich die Halbwertszeit des Abbaues zu rund 3 Jahren. Analysen:

	lebende Sphagnen	Rückstand nach 1 Jahr
% C	47,1	48,3
% H	6,7	6,2
% N	1,7	1,9
Asche	6,4	7,7

Bei der Inkohlung nach BERGIUS (20—24 h bei 280—300°) werden braunkohlenähnliche Massen erhalten, die bis zu 35% Bitumen ergeben (Asche!).

Überläßt man Hefe oder Hühnereiweiß der anaeroben, gärenden Fäulnis einige Monate und inkohlt man die Rückstände, so erhält man keine festen Kohlen, sondern Öle. Das gleiche fanden wir etwa 1927 und 1928 bei unseren Eiweiß- und C-N-Substitutionsversuchen. Bedingt ist das bekanntlich durch die alkalische Reaktion. Vgl. z. B. auch BERL.

	Hefe	Öle daraus nach Zersetzung und Inkohlung
% C	45,7	77,8 78,5
% H	6,5	10,1 10,2
% S	0,4	0,7 0,6
% N	10,9	5,4 4,9

TERRES weist auf die Ähnlichkeit mit entsprechenden natürlichen Ölen hin. Im Gegensatz zu ENGLER kommt er hier auf Eiweißstoffe als Erdölmuttersubstanz.

Wichtiger sind für uns hier die Untersuchungen natürlicher Sumpfschlamm; das Schrifttum ist sehr arm an Mitteilungen über solche.

Einige ausgewählte Analysen:

Probe 1	Sumpfschlamm vom Woltersdorfer Kalksee,
„ 2	„ „ Falkensee,
„ 7	Seeschlick vom Stettiner Haff,
„ 9	„ von der Kieler Bucht.

Nr.	Asche	% C	% H	% N	% S
1	78,7	33,5	4,1	2,5	1,8
2	85,2	49,7	7,2	3,5	2,9
7	86,4	40,2	7,0	4,8	7,7
9	80,9	42,3	3,9	3,9	5,1

Nr.	P <sub>h</sub>	Bitumen	Eiweiß	Humine	Lignin	Hydrolysierbar
1	7,3	3,6	15,4	47,0	17,3	16,6
2	7,3	8,4	21,6	4,3	59,2	6,2
7	6,8	7,1	30,2	9,4	21,8	32,5
9	6,9	3,9	24,1	10,1	26,1	35,8

Leider ist das gefundene „Lignin“, d. h. der unhydrolysierbare Rest, nicht näher charakterisiert. Die Elementaranalysen wären sicher aufschlußreich gewesen. Es muß anders als Holzlignin zusammengesetzt sein. Aus den angeführten Zahlen lassen sich Werte um rund 40% C und 7% H roh abschätzen.

Wir können also aus diesen Tabellen nur die Eiweißanreicherung sicher entnehmen. Im übrigen dürfte hier ein außerordentlich verwickeltes Geschehen vorliegen. Es ist zu erwarten, daß es viele anaerobe Abbauarten gibt, die für einzelne Mikroorganismen spezifisch sind. Wir sind erst am Anfang der Erkenntnis dieser Vorgänge.

Als Abschluß noch Analysen aus der schon angegebenen Arbeit von R. POTONIÉ (Analysen von BENADE) aus dem Sakrower See.

- I. Humosapropel — Röhrichtzone anaerob — Wassertiefe 1—4 m
- II. Metasapropel ufernah, noch höhere Pflanzen, Chironomuslarven — Wassertiefe 5—14 m
- III. Eusapropel hauptsächlich Plankton anaerob, Wassertiefe 16 bis 36 m

	I	II	III
% C	56,5	54,6	55,2
% N	6,6	4,7	6,3
Fett	3,2	6,6	6,9
Eiweiß	21,8	18,3	33,0
Hemicellulose	5,3	1,8	3,3
Cellulose	8,7	1,5	4,0
Unhydrolysierbar (Lignine — Humine)	22,5	23,3	24,3
Reaktion	schwach alkalisch	neutral	schwach alkalisch

Typ I hält R. POTONIÉ für das Ausgangsmaterial von cannelkohlenartigen Gesteinen. Aus Probe 2 könnten Ölschiefer entstehen. Schlamm 3 dürfte ein Muttergestein des Erdöles sein.

Fassen wir jetzt alles zusammen, so erhalten wir von den biologischen und chemischen Vorgängen im Sumpf- oder Niedermoor folgendes Bild:

Der wichtigste Unterschied gegen das saure Hoch- oder Waldmoor ist die chemische Reaktion. Diese ist ganz schwach sauer bis neutral und in manchen Fällen sogar schwach alkalisch (Ph 6—8). Es fallen damit die Hemmungen für das Bakterienwachstum weg. Tatsächlich finden wir auch die Faulschlamme usw. von reichem Leben erfüllt. Im allgemeinen haben wir zwei Arten des Stoffwechsels: aërob und anaërob.

Bei nicht zu großen Wassertiefen und zu raschem Anfall toter Pflanzen finden wir oben auch hier eine aktuelle Schicht, im Sommer leicht an den Chironomuslarven erkennbar, in der die Lebensvorgänge mit Hilfe des im Wasser gelösten Sauerstoffs vor sich gehen.

Fallen zu viele zellulosehaltige Pflanzen, z. B. in Röhrlichtgürteln, rasch an und verbrauchen so allen gelösten Sauerstoff, oder fehlt er in den größeren, schon dunklen Teilen der Seen ebenso wie in den tieferen Schlammschichten, so verläuft das Leben anaërob. Rein chemisch können wir dann hier wieder in zwei Gruppen einteilen: einmal solche Reaktionen, bei denen Methan auftritt und andere ohne dieses Gas.

Uns sind noch keine Untersuchungen bekannt geworden über die mengenmäßigen Verhältnisse beider Zersetzungsarten. Obwohl Analysen und Versuche bekannt sind, die dafür sprechen, daß gelegentlich erhebliche Kohlenhydratmengen durch die Methangärung abgebaut werden können, glauben wir doch, daß diese in der Natur nur eine geringe Rolle spielt.

TERRES findet bei einjähriger Vergärung von Sphagnen bei 20—25° etwa 60% des abgebauten C als CH<sub>4</sub> und den Rest als CO<sub>2</sub>. WAKSMAN stellt in Sümpfen bereits 12 cm unter der Oberfläche keine Zellulose mehr fest, weiter nur mehr kleine Mengen „Hemizellulose“ (10%) neben wenig Eiweiß (15—20%). Es spricht dies für die Zerstörung der Kohlenhydrate unter Methanbildung.

TERRES wieder findet als Mittelwert von 10 Faulschlammanalysen (l. c.) der verschiedensten Arten (4 Süßwasser, 4 Ostsee, 2 künstlich) 46,05% C; 6,78% H; 3,80% N; 43,36% O+S. Nehmen wir als mittlere Zusammensetzung von Eiweiß 54,0% C; 6,9% H; 15% N und rechnen dieses, dem N-Wert entsprechend, von obigen Zahlen ab, so erhalten wir als Zusammensetzung des Rückstandes

**44,3% C      6,7% H      49% O.**

Ein Kohlenhydrat von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> ergibt rechnerisch **44,4% C; 6,2% H; 49,4% O.**

Im großen und ganzen bestehen also seine Faulschlamme der mittleren Elementaranalyse nach aus Eiweiß und Kohlenhydraten im Ver-

hältnis 1:3. Daß Ausnahmen vorkommen, ist ja auch bekannt. Stoffe, die dem Holzlignin gleichen, fehlen aber.

Es wäre zur Klärung der gesamten Umsetzungen sehr wertvoll, wenn man an einem passenden Beispiel einmal ein ganzes Profil genau untersuchen würde (auch Elementaranalysen!), und wenn es weiter gelänge, vielleicht ebenso wie im Hochmoor durch Pollenanalyse, die Zeit mitzubestimmen. Erst dann könnte man Anhaltspunkte über die angestrebten Endzustände erhalten und mit größerer Sicherheit daraus Schlüsse ziehen. Es ist eben, verglichen mit dem Hochmoor, ziemlich schwierig, hier geeignetes Material zu erhalten, und daher rührt wohl auch der Mangel an Untersuchungen.

Wie können nun chemisch die Vorgänge im Sumpf formuliert werden? Bei den anaëroben Lebensvorgängen wird die notwendige Energie, wenn wir von den wenig bekannten Zwischenstufen hier ganz absehen, letzten Endes durch solche innermolekularen Sauerstoffverschiebungen gewonnen, bei denen Kohlensäure und Wasser abgespalten werden. Bekanntlich genügt nun der in Organismen vorhandene Sauerstoff nicht zur vollständigen anaëroben Verbrennung, daher müssen unter Umständen ganz erhebliche Rückstände bleiben. Dies ist die chemische Ursache der Sapropelbildung.

Erinnern wir uns an die im 5. Teil beschriebene Inkohlung nach BERGIUS, so fällt uns eine weitgehende Ähnlichkeit auf. Auch dort wird in Natur und Versuch festgestellt, daß organisches Material letzten Endes nach freiwilliger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in Endkohlen übergeht. Erinnert sei weiter daran, daß dort alle Hauptbestandteile der Pflanzen die gleiche oder doch eine sehr ähnliche Endstufe erreichen. Da wir hier also einen vergleichbaren Vorgang haben, können wir auch einen ähnlichen, einheitlichen Endzustand erwarten. Im Versuch haben wir das schon bewiesen.

Der Unterschied besteht in folgendem: Im sauren Moor findet vor der Huminsäurebildung eine gewisse Oxydation statt, dann erfolgt die weitere Inkohlung ohne Mitwirkung von Lebewesen. Im Sumpf oder Faulschlamm ist die Oxydation in der aktuellen Schicht viel kleiner; dann erfolgt eine Inkohlung, bedingt durch den anaëroben Stoffwechsel von Mikroorganismen, von denen besonders die eiweißbildenden Stickstoffsammler zu erwähnen sind. Es ist wahrscheinlich, daß hier das erste Inkohlungsstadium, das zum Saprokoll führt, vergleichsweise rasch erreicht wird. Das weitere Schicksal wird unseres Erachtens dann hauptsächlich durch die anorganischen Begleiter bedingt.

Über den Substanzverlust bei der Bildung von Mattkohlen usw. einige Worte. Wenn man auch aus dem Schrifttum oft die Ansicht entnehmen kann, daß nur ein kleiner Teil der Pflanzen letzten Endes die Kohle



bildet, so können wir doch Grenzen angeben. Im Idealfall, also bei sehr kleiner aktueller Schicht und streng anaëroben Bedingungen, geben Kohlenhydrate rund 40% und Holzlignine etwa 70% Kohle. Überwiegt die anfängliche Oxydation stark, wie es z. B. in einem flachen, gut durchlüfteten See (Zufluß, Gebirgsbach) der Fall ist, so kann alles Organische zerstört werden (Rückstand z. B. Kieselgur).

\*

Strittig ist nach unserem Dafürhalten auch für Sümpfe usw. die Ligninanreicherung in dem Sinne, wie es die Lignintheorie erfordert. Eine gewisse Anreicherung tritt ja dadurch auf, daß aus Kohlenhydraten zuerst unter Verlust von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kohlenstoffreichere Verbindungen entstehen, während das Lignin anfangs unverändert bleibt. Eine darüber hinausgehende Anreicherung halten wir im Regelfall, also bei kleiner aktueller Schicht, nicht für sicher, ja sogar für unwahrscheinlich. Bisher vorliegende Untersuchungen darüber sind in keiner Richtung beweisend. Uferferne Schlämme sind ihrer Herkunft nach ligninarm oder frei davon.

Einiges Neuere über tropische Küstensümpfe siehe A. HEIM und R. POTONIÉ (1932). An der Küste sind die Bedingungen zur Erhaltung organischer Substanz, sei es in Torfmooren oder auch in Faulschlamm, nur dann gegeben, wenn der Mangrovesumpf gegen die Ebbe—Flut-Bewegung abgedämmt ist. Wo die Wasserzirkulation auftritt, kann sich keine organische Substanz anreichern. „Das Küstengebiet ist nur ein Spezialfall der allgemeinen Erscheinung, daß in ventilierten Meeresböden, selbst der größten Tiefen, keine Ansammlung organischer Substanz zustande kommt, weil sie zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wird.“

Nach HIRSCHI findet sich (gleiche Arbeit wie oben) in den Küstensümpfen in B o r n e o ein 10—30 km breiter Küstenstrich von undurchdringlichem Dickicht, bestehend aus Mangroven mit bis zu 1 m dicken Stämmen; Nipa- und Rotangpalmen, schilfartige Gräser und Wasserpflanzen bilden die Sumpfzone. Die Grenze gegen das Meer ist ein Sandsaum. Dadurch wird die ventilierende Gezeitenbewegung soweit abgebremst, daß es zur Faulschlamm-Bildung kommen kann. Größere Ablagerungen sind aber erst dann möglich, wenn eine Landsenkung damit verbunden ist.

\*

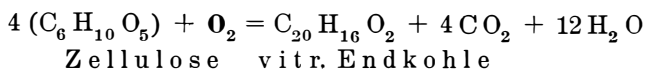
Um zu den eigenen Versuchen zurückzukommen, geben wir abschließend folgende Zusammenfassung.

Oft bilden sich in neutralen Sümpfen aus den gleichen Pflanzen Faulschlamm, die in sauren Mooren über Huminsäuren Torfe ergeben. Die Reaktion des Wassers entscheidet also über die Art des entstehenden Inkohlungsproduktes.

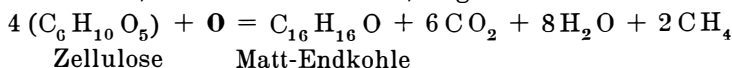
Wie dies durch Versuche bewiesen werden kann, wurde in den vorausgehenden Teilen der Arbeit wiederholt angegeben. Hier sind nur kurz die Verhältnisse in der Natur untersucht worden.

### b) Mattkohlen-Durite

Bisher haben wir immer auf den Ausgangspunkt unserer Arbeiten, auf die vitritische Endkohle, hingewiesen. In Natur und Versuch wird dabei ein Grenzwert angestrebt, der auch in sehr langen Zeiten nicht überschritten wird. Nach neueren Versuchen, die auf BERGIUS zurückgehen, geben wir die Bildung derselben, z. B. aus Zellulose, nach dieser Summenformel an:

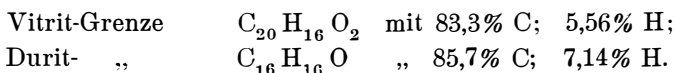


Es ergab sich dann weiter, daß man auch für Mattkohlen Grenzwerte finden kann, die in Natur und Versuch, vorausgesetzt daß extreme Bedingungen nicht mitwirken, angestrebt werden (vgl. Teil 1). Sichere einfache Formeln können dafür noch nicht angegeben werden. Näherungsweise trifft, wieder für Zellulose, folgendes zu:



Menge und Zusammensetzung der Endkohle sind dadurch richtig wiedergegeben.

Die meisten Mattkohlen der Natur liegen zwischen den beiden Grenzwerten.



Es gibt naturgemäß auch weniger weit inkohlte Durite. Auf Fälle, in denen weniger als 1 O-Atom auf 16 C-Atome kommen, wird erst im folgenden Abschnitt eingegangen.

\*

Aus schon beschriebenen Versuchen wissen wir, daß sich die mattkohlenähnlichen Endkohlen immer dann bilden, wenn von Anfang an die Reaktion des umgebenden Wassers nie stärker sauer ist. Wie das experimentell ausgeführt wird, ist schon angegeben. BERL und seine Schüler haben nach Kenntnisaufnahme unserer Rheinauer Versuche dieselben bestätigt.

Kurz sei untersucht, wie sich die Natur hier verhält. Im allgemeinen enthalten Vitrite weniger Asche als Durite (Verhältnis etwa wie 1:2—3, Mittel von 14 Analysen junger Ruhrkohlen 1,93:4,00%). Der Unterschied muß aber durchaus nicht groß sein. Die Reaktion während des allerersten Inkohlungsvorganges entscheidet bekanntlich bereits. Sind also z. B. anfangs kleine Mengen Kalkkarbonat im Wasser gelöst, so kann

dies genügen, um die Lebensbedingungen für anaerobe Bakterien zu schaffen, die dann im entstehenden Faulschlamm das Weitere besorgen. Fehlen diese kleinsten Kalkmengen, so kommt es durch andere Kleinlebewesen zur Bildung kleiner Mengen organischer Säuren; anaerobe Bakterien usw. finden jetzt keine Lebensmöglichkeiten mehr, und wir erhalten praktisch sterilen Torf. Die Verhältnisse können in einem gewissen Gebiet theoretisch also sehr labil sein. Es hängt nur von kleinsten Mengen anorganischer Stoffe ab, ob die eine oder andere Kohlenart entsteht. Auch in der Natur ist dieses Gebiet leicht auffindbar. Wir denken dabei an solche Streifenkohlen, bei denen ein Wechsel im kleinsten Ausmaß auftritt. Einige Beispiele: Haben wir ein saures Waldmoor und kommen in dieses sehr aschenreiche, kalkspeichernde Pflanzen, z. B. Farne, so können diese mitten im Vitrit Durite geben. Umgekehrt können wir z. B. denken, daß aschenarmes Holz in Faulschlamm, besonders wenn es vor der Einbettung schon irgendwie schwach sauer reagierte (Zersetzung), zu Vitrit wird usw.

Wechselt dagegen Durit mit Vitrit in großen Ausmaßen, so denkt man am besten an große Änderungen der gesamten Inkohlungsbedingungen, z. B.: Übergang von Mattkohle zu Glanzkohle; Landhebung; Vollendung der Verlandung, also Übergang vom Sumpf über das Sumpfmoor zum Waldmoor; Verlegung eines Flußarmes bei einem Mündungssumpf in dem Sinn, daß die Strömung kleiner wird, also weniger anorganische Teile heranbringt. Der umgekehrte Fall, daß also Durite in größerem Ausmaß über Vitrit liegen, läßt auf eine Landsenkung schließen oder auf eine vermehrte Zufuhr neutralisierender anorganischer Stoffe oder auch auf einen sonstwie bedingten Wechsel der Pflanzen, z. B. vom Wald in eine hauptsächlich von Farnen gebildete Flora. Gelegentlich findet man weiter z. B. in Glanzkohlen dünne Mattkohlenstreifen von großer Ausdehnung eingebettet. Hier könnte man zur Erklärung einen länger anhaltenden Wind heranziehen, der Mineralstaub mitbrachte oder eine Überschwemmung durch trübes Hochwasser usw. Die Erklärung des Wechsels verschiedener Kohlenarten im gleichen Flöz macht durch diese Versuche also kaum mehr Schwierigkeiten. Wir glauben, alle vorkommenden Fälle durch einfach beweisbare Ursachen deuten zu können.

Wie in späteren Inkohlungsstadien die Reaktion des Mediums zur Wirkung kommt, etwa im Sinne der TAYLORSchen Deckschichten, ist experimentell noch ziemlich ungeklärt.

Wir können jetzt zusammenfassen. Nur die Reaktion des Wassers während der ersten Entwicklungsstufen ist wichtig. Manche andere bisher für charakteristisch gehaltene Erscheinung ist im chemischen Sinn unwichtig. Vor allem denken wir dabei an Eiweiß und Stickstoff. Wir

wissen, daß in nahezu neutralen Sümpfen Kohlenhydrate anaërob durch nitrifizierende Bakterien in Eiweiß umgeformt werden. Wir wissen aber auch, daß dieses Eiweiß ganz ähnliche Kohlen geben kann, wie Kohlenhydrate oder Lignin. Wohl wären die Eiweißkohlen N-haltig und die anderen wenigstens theoretisch nicht. Praktisch aber haben die in Mooren und Sümpfen lebenden Pflanzen, soweit sie nicht verholzt sind, von Natur aus genügend Stickstoff, um die wirklich vorkommenden N-Werte glatt erreichen zu können (Moose z. B. 1,7%, Blätter, Gras usw. 2,3%; dies entspricht etwa dem doppelten Wert bei den Kohlen).

Auch die früher von DONATH, jetzt mit Abänderungen von TERRES und Mitarbeitern vertretene Ansicht, daß die Bitumina der Mattkohlen auf Eiweiß zurückgingen, besteht nicht zu recht, denn es gelingt bekanntlich, aus Zellulose ohne Stickstoff die gleichen Stoffe zu erhalten.

Der botanische Unterschied, daß Glanzkohlen aus Holz, Mattkohlen oft aus Algen, Sporen usw. bestehen, ist nicht grundlegend. Wir wissen z. B. heute, daß in Schilfgürteln aus den gleichen Pflanzen bei saurer Reaktion Torf, bei neutraler Faulschlamm entsteht. Anders wäre es mit dem Fett und Wachs der Algen. Über dieses und sein Schicksal fehlen aber entsprechende brauchbare Untersuchungen unseres Wissens nach.

\*

Mehr als Merkwürdigkeit sei erwähnt, daß STADNIKOW in Bogheadkohlen „mumifiziertes Lignin“ fand, als Gegenstück zur oft zitierten „mumifizierten Zellulose“ (1932).

\*

Wir glauben jetzt die nötigen Grundlagen erarbeitet zu haben, um uns ein Bild von den Entstehungsbedingungen unserer Steinkohlen zu machen.

Nach manchem Wandel sind wir im großen und ganzen wieder zu dem zurückgekommen, was vor einigen Jahrzehnten bereits gelehrt wurde, z. B. von H. POTONIE. Ausgegangen ist man von großen küstennahen Sümpfen, in denen teils die Vertorfung, teils die Faulschlammbildung wechselnd auftreten soll. Durch die Lignintheorie kamen dann manche zu Bildern von Urwäldern mit meterdicken Moderschichten. Als Gegenstück dazu dachte man andererseits an saure Moore, die praktisch steril sind und nur alles erhalten. Aufkommende Faulschlammtheorien betrachteten die Moore als große Gärtöpfe, die teils Eiweiß, teils Lignin, teils auch beides erzeugen sollten usw.

Heute wissen wir, daß zwischen Torfbildung und Faulschlamm chemisch kein allzu großer Unterschied besteht. Es ist in Natur und Versuch möglich, den Übergang einer Abbauart in die andere aufzuzeigen. Beide führen sie, ziemlich unabhängig vom Ausgangsmaterial im Idealfall ohne Substanzverlust (natürlich außer dem formelmäßig

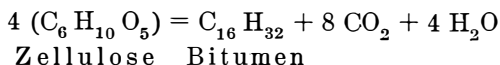
Notwendigen!) zu chemisch sehr ähnlichen Endstufen, wenn auch auf ganz verschiedenen Wegen. Auf den ersten Blick unvereinbare Gegensätze sind damit überbrückt.

Die Lignintheorie von FRANZ FISCHER und HANS SCHRADER brachte vor rund 15 Jahren neues Leben in die scheinbar schon abgeschlossenen Fragen der Kohlenbildung. Bald erwies sie sich aber als zu weitgehend. Die reine Ligninanreicherung ist sehr selten. Die Vorgänge in sauren Mooren sind damit unvereinbar. WAKSMAN fand dann im Boden eine neue Form. Die Kohlenhydrate werden biologisch zu Eiweiß umgesetzt. Dieses gibt mit Lignin beständige Verbindungen, die den organischen Bestandteil der Ackerkrume bilden (Humus). Weiter stellte er fest, daß in Sümpfen, also in neutralen Faulschlamm, ähnliche, vom sauren Moor ganz verschiedene Vorgänge herrschen. Die modifizierte Lignintheorie gilt aber nicht mehr wie ursprünglich für Torf, sondern für den Waldmoder (der für die Kohlenbildung nicht in Betracht kommt) und den Faulschlamm. Weitere Untersuchungen zeigen dann, daß die chemischen Umsetzungen im Faulschlamm, also anaerobe Stoffwechselforgänge, trotz mancher Verschiedenheit im Endpunkt ganz Ähnliches entstehen lassen wie saure Waldmoore usw. Das teilweise Verschwinden der Kohlenhydrate (Umformung zu Eiweiß) ist ohne Einfluß. Es scheint auf diese Weise gelungen, eine einheitliche, alle Spezialfälle umfassende Kohlenbildungstheorie zu finden.

### c) Ölschiefer — Bitumina — Erdöle

Bisher haben wir die Ergebnisse der sauren und neutralen Inkohlung in Natur und Versuch besprochen und als ihre Endstufen die Glanzkohlen und Mattkohlen erkannt. Es liegt sehr nahe, nach der schon früher erwähnten „alkalischen Inkohlung“ zu fahnden.

Wie im 5. Teil der Arbeit angegeben, gelingt es auf diese Weise, sauerstoffarme, flüssige Stoffe zu erhalten, die als Endstufe Kohlenwasserstoffe erwarten lassen. Den bis jetzt nicht ganz ausführbaren Grenzfall formulieren wir in unserem Schema, von Zellulose ausgehend, folgendermaßen:



Aus geschichtlichen Gründen wollen wir alle ähnlichen Umsetzungen, die flüssige oder zähflüssige Stoffe ergeben, nach H. POTONIÉ Bituminierung nennen.

FR. FISCHER und H. SCHRADER beschreiben in anderem Zusammenhang die Umsetzung zwischen Zellulose und Alkali bei höheren Temperaturen (Milchsäure!). Man erhält dabei weiter Stoffe, die als Kondensationsprodukte des Azetaldehyds aufzufassen sind: Mesithyloxyd.

Phoron und Mesithylen (Ges. Abhandlungen z. Kenntnis der Kohlen VI/133 [1921]).

PETROW stellt ähnlichen Gedankengängen folgend eine Erdölbildungstheorie auf (Berichte 63/75 [1930]).

BERL und Mitarbeiter führen ebenfalls ähnliche Versuche aus. Das so erhaltene „Petroleum“ soll durch Oxydation zu Asphalt werden (1932).

\*

Bisher dachte man, wenn wir hier nur im Gebiet der organischen Chemie bleiben, bei der Erdöl- bzw. Bitumenbildung vorzugsweise an die von ENGLER und HÖFER aufgestellte Theorie. Fette und Wachse, die auf meerbewohnende Tiere oder Algen zurückgehen, sollen sich in geeigneter Weise (Leichenfelder oder Faulschlamm) irgendwie anhäufen und letzten Endes durch eine Druckdestillation entkarboxyliert und anschließend gekrackt werden. Es gelingt im Versuch gut, so manche Erdöle nachzuahmen. In neuerer Zeit wurde diese Ansicht dahingehend abgeändert, daß man von den ursprünglich angenommenen hohen Temperaturen (bis zu 900° C) absieht und dafür tiefe Temperaturen und sehr lange Zeiten setzt, ähnlich wie bei der Inkohlung in Natur und Versuch. Die Untersuchungen von TREIBS, der Pflanzen- und Blutfarbstoffe in Ölschiefen nachweisen konnte (1934), zwingen dazu.

Gegen die Theorie (als allgemein gültig) sprechen die Aromaten und Hydroaromaten. Sie können aus Fetten kaum bei normalen Temperaturen entstehen.

Eine zusammenfassende Arbeit über alle Ansichten, die die Erdölbildung betreffen, brachte FRANZ FISCHER (1930).

In neuerer Zeit haben TERRES und Mitarbeiter das Gebiet mit Erfolg untersucht. Im Gegensatz zu früher kommen sie zum Ergebnis, daß nicht nur Fette und Wachse oder gar nur Cholesterin und Phytosterin ölliefernd sind, sondern vor allem das durch anaerobe Umsetzungen aus Kohlenhydraten entstandene Eiweiß.

\*

Kurz seien die wenigen Faulschlammanalysen des Schrifttums angeführt (Mittelwerte):

	Eiweiß %	Bitumen %	Kohlen- hydrate %	Humin- säuren %	Lignin %
Terres (10)	24,7	4,9	27,5	15,3	32,1
Waksman (4)	18,9	0,8	10,5	47,2	
Potonié (3)	21,1	5,6	8,2	44,4	

(Die Zahlen in den Klammern geben die Zahl der Einzelanalysen an.)

WAKSMAN beschreibt einen fast 2 m starken Querschnitt. Die unterste Schicht hat im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die obere. Über die zeitlichen Änderungen können wir also noch nichts aussagen. Hier wären vor allem neue Untersuchungen anzustellen — Chemische Zusammensetzung, auch Elementaranalyse und Pollenanalyse. Nur auf diese Weise kommen wir den stofflichen Umsetzungen näher.

Wie schon angegeben, erhalten wir aus reinen Faulschlammern wohl Durite. Wird mit dem organischen Material anorganisches in größerer Menge zur Ablagerung gebracht und bewirkt dieses durch permutitartigen Ionenaustausch alkalische Reaktion, so erwarten wir als Endstufe Ölschiefer oder Erdöle. Über die Menge der Mineralteile in solchen Schlammern einige Angaben:

TERRES:	Süßwasser	78,7	85,2	60,4	17,0%
	Ostsee	86,4	84,3	80,9	80,9%
POTONIÉ:	Süßwasser	88,7	78,5	87,3	63,3%
	„	64,7	66,0	67,5%	

Mittel **72,6%** Anorganisches.

Zusammensetzung dieses Teiles (Mittel):

	Terres		Potonié	
	Süßwasser (4)	Ostsee (4)	Unter-Ückersee (3)	Sakrowersee (4)
SiO <sub>2</sub>	58,8	80,0	55,8	23,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	28,6	8,5	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	—	0,96	2,4
CaO	33,2	5,9	10,2	19,9
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	—	—	0,54	1,6
CO <sub>2</sub>	16,1	—	7,6	13,5

Dieses Gebiet ist noch am wenigsten ausgebaut. Die angeführten Arbeiten von R. POTONIÉ und Mitarbeitern haben eigentlich als Hauptzweck, erst einmal biologische und chemische Methoden zu finden, um dann an geeigneten aber schwerer beschaffbaren Proben Untersuchungen ausführen zu können.

Die Verhältnisse im Faulschlamm werden viel verwickelter sein als im sauren Moor. Hier haben wir die verschiedensten anaeroben Reaktionen, dann das Eiweiß mit den vielen Umsetzungsmöglichkeiten, weiter Fette und Wachse, lauter Umstände, die im einfacheren Hochmoor wegfallen. R. POTONIÉ hat mit seinen Mitarbeitern eben mit der Klärung der biologischen Faktoren begonnen.

Als Hauptergebnis möchten wir vorläufig nur die Tatsache anführen, daß einmal die Bituminierung eng verwandt ist mit der Inkohlung (sie

könnte als alkalische Inkohlung bezeichnet werden), weiter, daß die Gesamtsubstanz der Pflanzen und Tiere, nicht wie bisher einzelne Stoffe, das Erdöl usw. liefern können. Über die chemischen Umsetzungen fehlen die Untersuchungen noch.

### III. Faserkohle

Nach Ansicht der meisten Forscher ist Faserkohle durch Waldbrände entstanden. Bekanntlich spricht das meiste dafür; wenigens dagegen ist damit nicht vereinbar. TAYLOR fand dann Fusite<sup>5)</sup> im Torf des Nildeltas und LIESKE hat darauf fußend seine „Gasraumhypothese“ aufgestellt.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet haben wir nicht mehr ausführen können.

### IV. Übergang der Steinkohlen zu Anthraziten und Graphit

BERGIUS stellte etwa 1910 fest, daß die Inkohlungsreaktion bei 340° C unabhängig vom Pflanzenmaterial immer bei einem ganz bestimmten Punkt Halt mache. Dieser Punkt, der etwa 83,5% C und 5,5% H entspricht, wurde Endkohle genannt. In der Zwischenzeit wurde wiederholt von geologischer Seite gefunden, daß auch in der Natur die Steinkohlenbildung dem gleichen Punkt zustrebt. Er wird bei ungestörter Lagerung nie überschritten, in vielen Fällen allerdings auch nicht ganz erreicht.

BERGIUS gab 1913 an, daß man durch Einwirkung sehr hoher Drucke (einige 1000 Atm.) und hoher Temperaturen die Endkohle unter Methanabspaltung etwas weiter inkohlen kann. Wie vorher gefunden, ist diese Umwandlung wärmeverbrauchend. Sie läuft also nicht von selbst, sondern sie muß erzwungen werden. Geologen stellten fest, daß alle Kohlen unter der Einwirkung von Faltung, Gebirgsbildung, Verwerfung usw., also durch starke Drucke über Fettkohlen in Magerkohlen und Anthrazite übergehen können. Die bekanntesten Beispiele sind die Kohlenvorkommen in USA. (z. B. LEHMANN und HOFFMANN [1932], HOFFMANN [1932]).

Wir wissen nun, daß es auch im deutschen Braunkohlengebiet etwas Ähnliches gibt. Die mitteldeutschen Braunkohlen sind nie besonderen Drucken ausgesetzt gewesen. Sie sind erdig geblieben. Anders die oberbayrischen Pechkohlen. Sie wurden während der Alpenfaltung von mächtigen Schichten überlagert und so hohen Drucken und erhöhten

<sup>5)</sup> Diese Fusite sollte man sich einmal zeigen lassen. W. G.



Temperaturen ausgesetzt. Die Analyse der Kohle ergibt im Mittel 73,9% C und 4,5% H. Das geologische Alter ist etwa 10 Millionen Jahre, in Übereinstimmung mit unseren Versuchen. Wir können auch die Höchsttemperatur ungefähr berechnen, der diese Kohle ausgesetzt gewesen sein kann. Die maximale Dicke der nicht Kohle führenden Schichten beträgt etwa 1100 m. Nehmen wir 30 m als geothermische Tiefenstufe an, so erhalten wir eine Temperaturzunahme von etwa 35°. Die kohlenführenden Schichten sind etwa 1000 m mächtig. Setzen wir hier die kleinste gefundene geothermische Tiefenstufe mit etwa 5 m an, so finden wir rund 200°. Bei einer mittleren Jahrestemperatur von 20° würden wir also als Höchstwert  $35 + 200 + 20 = 255^\circ$  erhalten. Der Druck der darüberliegenden Gesteinsschichten (höchstens 2000 m) entspricht dem Gewicht nach 500 Atm. Während der vielen Faltungsvorgänge war er zweifelsohne ein Mehrfaches höher. In den dortigen Bergwerken finden wir gelegentlich Stinkkalke (Bitumenzersetzung, feuergefährlich). Dies läßt auf Temperaturen bis zu etwa 380° schließen. Mit diesen Zahlen wollen wir zeigen, daß selbst langandauernde hohe Drucke und Temperaturen nicht immer Anthrazite erzeugen müssen.

Die Bedingungen waren hier nicht ausreichend. In den Knickpunkten der Faltenschenkel, also an Stellen sehr hohen Druckes kommt auch in Oberbayern gelegentlich Anthrazit vor. Er wird wenig beachtet, weil er wegen des kleinen Gasgehaltes kaum verkäuflich ist.

1927—1928 wurden von den Herren SPECHT und RHEINFELDER in Rheinau wieder Versuche aufgenommen, die BERGIUSSche Anthrazitbildung schärfer zu erfassen. Es gelang nicht, bei 340° und einigen tausend Atmosphären in der Inkohlung weiter zu kommen. Nach dem oben Angegebenen ist das auch zu erwarten gewesen. Es müssen viel höhere Temperaturen zur Verwendung kommen, vermutlich über 380°<sup>6)</sup>.

\*

In der Natur werden gelegentlich brennbare Gesteine noch schärferen Bedingungen ausgesetzt. Wir denken an die Kontaktmetamorphosen, die aus ursprünglichen Sedimentgesteinen die kristallinen Schiefer entstehen lassen. Werden davon irgendwelche brennbaren Gesteine erfaßt, so gehen sie über den Peranthrazit in den Graphit über. Dies ist der Endpunkt der Kohlenreihe.

## G. Ergebnis

Es gibt zwei Gruppen von Theorien über die Bildung von Humusgesteinen. Die ältere, rein chemische, läßt tote Organismen von selbst,

<sup>6)</sup> Hier hätte der Verf. noch die Ansichten erörtern müssen, die A. STAHAN über die Anthrazite von S-Wales geäußert hat.

also ohne Mitwirkung von Bakterien usw. in sehr langen Zeiten in Kohle übergehen. Die jüngere, biologische Ansicht nimmt einmal einen auswählenden Abbau durch Pilze und Bakterien an. Es soll praktisch nur Lignin und in anderen Fällen auch Eiweiß zurückbleiben. Daraus soll weiter durch Stoffwechselforgänge Torf, Braunkohle und Steinkohle entstehen.

Es sollte auf Grund von Versuchen zwischen beiden entschieden werden. Leicht ergibt sich, daß die *Vermoderung* (= Waldmoderbildung) nie irgendwelche beachtenswerten Kohlenmengen liefern kann. Der ihr entsprechende *Endzustand* ist der vollständige Abbau. Im Gegensatz dazu bleibt im praktisch sterilen Moor bei der *Verrotfung* die gesamte Pflanzensubstanz erhalten. Nur durch die *Verrotfung* kann also *Humuskohle* entstehen.

Über die Torfbildung können wir uns folgende Vorstellung machen: Unmittelbar unter der lebenden Oberfläche werden Teile der Kohlenhydrate abgestorbener Pflanzen auf biologischem Wege zu löslichen Säuren oxydiert. Der dadurch hervorgerufene verhältnismäßig hohe Säuregrad verhindert jedes weitere Wachstum von Kleinlebewesen. Die Kohlenhydrate gehen dann von selbst in einigen tausend Jahren in Huminsäuren über. Die Eiweißstoffe bleiben im wesentlichen erhalten. Es tritt jedenfalls keine Anreicherung durch nitrifizierende Bakterien ein. Holzligninähnliche Stoffe werden nicht verändert.

Es wird gezeigt, daß die Torfhuminsäuren Abkömmlinge der Kohlenhydrate sind. Es gelingt, die Huminsäuren zu Zuckern zu hydrolysieren und umgekehrt Kohlenhydrate zu Huminen zu kondensieren. Zwischen beiden Gruppen besteht ein leicht verschiebbares Gleichgewicht.

Da die vorher angegebenen Tatsachen im Widerspruch stehen mit der Lignintheorie, wurden von den Anhängern derselben die Moore der Jetztzeit als nicht für die Kohlenbildung in Frage kommend angesehen und dafür ein neuer Typ, das „Trockenmoor“, in Gedanken geschaffen. Es kann aber gezeigt werden, daß diese in Deutschland augenblicklich durch Kultivierungsmaßnahmen vorherrschende Moorart ein ganz unbeständiges Gebilde ist, in dem durch Verrottung und Verwesung die früher auf anderem Weg erhalten gebliebene organische Substanz restlos in geologisch kurzer Zeit abgebaut werden würde.

Der Übergang von Torf in Braunkohle und Steinkohle ist ein wärme liefernder Vorgang, und zwar werden die größeren Energiemengen anfangs frei, zuletzt sind die Wärmetönungen nur mehr sehr klein und bei dauernd tiefen Temperaturen kann die Umsetzung deshalb sogar vorzeitig zum Stillstand kommen. Vermutlich müssen beim Übergang von Braunkohlen in Steinkohlen etwas erhöhte Temperaturen (über  $100^{\circ}$ ) mitgewirkt haben. Die weitere Anreicherung des Kohlenstoffs

von der Steinkohle zum Anthrazit ist ein wärmeverbrauchender Vorgang, der nur dann eintritt, wenn neben sehr hohen Drucken (Gebirgsbildung) auch ungewöhnlich hohe Temperaturen (wahrscheinlich über  $380^{\circ}$ ) geologisch lange Zeiten zur Wirkung kommen. Die letzte Stufe ist vermutlich der Graphit. Er entsteht, wenn kohlenhaltige Gesteine in Berührung mit glutflüssigen Ergußgesteinen kommen und die ersteren in kristalline Schiefer übergehen.

Die Bildung der Faulschlammgesteine steht in einem gewissen Gegensatz zu dem bisher Beschriebenen. Die erste Stufe derselben findet im nahezu neutralen Zustand statt. Es herrscht reichstes anaërobes Kleinleben. Wenn wenig anorganische Substanz dabei abgelagert wird, entsteht aus allen Bestandteilen der den Faulschlamm bildenden Pflanzen letzten Endes eine Mattkohle. Werden während der Ablagerung des Faulschlammes gleichzeitig große Mengen solcher organischer Stoffe mit abgelagert, die durch Basenaustausch oder auf anderem Wege neutrale oder gar schwach alkalische Reaktion bedingen, so tritt an Stelle der vorher beschriebenen Inkohlung die chemisch sehr ähnliche Bituminierung. Bei der Inkohlung erhalten wir Endkohlen, deren Sauerstoff nach passender Depolymerisation zur Hälfte phenolisch reagieren kann. Bei der Bituminierung erhalten wir damit vergleichbare Endkohlen, die nur etwa die Hälfte Sauerstoff aufweisen. Dieser ist in chemisch reaktionsträger Form vorhanden. Obwohl also nahe chemische Beziehungen beispielsweise zwischen vitritischer und duritischer Endkohle bestehen, verhalten sie sich bei manchen Umsetzungen ganz verschieden. Es hat dies zu einer irrtümlichen Auffassung geführt. Man glaubte die Glanzkohlen vom aromatischen Lignin und die Mattkohlen von Fetten und ähnlichem ableiten zu müssen. Dies trifft aber nicht zu. Es ist möglich, aus allen Hauptbestandteilen der Pflanzen je nach der bei der Inkohlung bzw. Bituminierung anfangs herrschenden Reaktion Humusgesteine zu Mattkohlen oder auch zu Bitumen und Erdölen im Versuch zu formen.

Es ist damit gezeigt, daß die Bildung aller brennbaren Gesteine nach einem einheitlichen Schema und nach chemisch sehr ähnlichen Umsetzungen vor sich gegangen ist.

\*

Wir haben in den ersten fünf Abschnitten gezeigt, daß natürliche und künstliche Kohlen chemisch gleich sind. Es beweist das natürlich nichts für die Entstehung der Kohlen. Es lassen sich ja auf verschiedenen Wegen und mit verschiedenen Ausgangsmaterialien gleiche Endpunkte erreichen. Im 6. Abschnitt schließen wir nun den Ring, indem nachgewiesen wird, daß die Inkohlung in der Natur so verläuft, wie wir es bisher auf Grund von Versuchen erwartet haben.

\*

Als Endergebnis finden wir:

Die ganze Pflanze liefert die Kohle. Kohlen aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien wie Lignin und Zellulose sind gleich. Die Bildung der Humusgesteine verläuft rein „chemisch“. Die Bildung der Faulschlammgesteine dagegen ist von „biologischen“ Reaktionen begleitet. Im Idealfall ist damit aber kein größerer Stoffverlust verbunden, als er sich rein formelmäßig durch die Kohlenstoffanreicherung ergibt. Unsere Ansicht über die Kohlenbildung kann auf alle Arten von brennbaren Gesteinen einheitlich angewendet werden.

---

Bem. zu S. 86. Bei den „Sapperiten“ (fossiler Zellulose) ist zu bemerken, daß sich die Zellulose nicht als solche seit dem Tertiär erhalten hat, wie Verf. hier gemeint haben könnte, sondern nur mit Lignin „inkrustiert“; sie ist dann durch Auflösung der Huminstoffe in den Hölzern nachträglich freigeworden, wie man sie auch künstlich durch Auflösung der Huminstoffe bei solchen Xyliten gewinnen kann. Der Sachverhalt ist übrigens S. 85 eindeutig und richtig dargestellt. W. G.

---

## Literaturverzeichnis\*)

BERGIUS, Friedrich: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. Naturwissenschaften, **16**, S. 1—10, Berlin 1928. — BERL u. SCHMIDT: Entstehung der Kohlen II. Liebigs Ann. 493, 97/123, 1932. (Ref. Brennstoffchemie **13**, S. 451, 1932.) — BERL, E. u. H. KELLER: Petrographische und chemische Untersuchung zur Frage der Entstehung der Kohlen. Liebigs Ann. Chem. **501**, S. 84—106. Berlin 1933. — BODE, H.: Altes und Neues zur Lignintheorie. Brennstoffchemie, **11**, S. 81, 1930. — BOYE: Probleme der Torfverwertung. Angew. Chemie, **48**, S. 347, 1935. — BRUNE, FUCHS u. LIESKE: Untersuchung von Holzresten eines alluvialen Moores (3 Titel). Brennstoffchemie, **11**, S. 349 ff., 1930. — BÜLOW, v., K.: Handbuch der Moorkunde. Berlin 1927. — ERDMANN, E.: Der genetische Zusammenhang von Braunkohle und Steinkohle. Jahrb. Hall. Verband, **4**, 2, S. 249—266. Halle 1924. — FARREL u. TURNER: Bakterien in Anthrazit-Kohle. Brennstoffchemie, **13**, S. 190, 1932. — FISCHER, F.: Neuere Anschauungen über die Entstehung von Erdöl. Brennstoffchemie, **11**, S. 354, 1930. — FISCHER u. LIESKE: Biochem. Z., **203**, 351—362, 1929. — FISCHER, SCHRADER u. FRIEDRICH: Über den Methoxylgehalt vermodernder Pflanzenstoffe. Abh. Kenntnis der Kohlen, **5**, S. 531, 1920. — FISCHER u. SCHRADER: Abh. z. Kenntnis der Kohlen, **6**, S. 133, 1921. — FISCHER u. SCHRADER: Entstehung und chemische Struktur der Kohlen. 2. Auflage. 63 S. Essen 1922. — FLEISSNER: Über Fleissner-Trocknung siehe z. B. ROSIN. Braunkohle 1929, H. 29. — FUCHS, W.: Chemie des Lignins. Über die Entstehung der Kohlen nach dem gegenwärtigen Stande der chemischen Forschung. Brennstoffchemie, **11**, S. 106, 1930. — FUCHS: Chemie der Kohle. Berlin 1931. — FUCHS: Über die Aachener Kreidekohlen, Tatsachen und theoretische Folgerungen zur Steinkohlenbildung. Ref. in Brennstoffchemie, **14**, S. 113, 1933. — GOTHAN, W.: „Kohlen“ in Beyschlag, Krusch u. Voigt. Lagerstätten der nutzbar. Mineral. u. Gest. Stuttgart 1937. — GOTHAN, W.: Ist die Kohlenart von ihrem Urmaterial abhängig? Kohle und Erz, 1926, S. 916. — GOTHAN, W.: Ein Fund natürlicher Zellulose im Miozän des Niederlausitzer Braunkohlenreviers. Z. Deutsch. geol. Ges., **74**, M. B., S. 159. 1922. Weiteres in „Braunkohle“, 1927, S. 986. — GROPP u. BODE: Über die Metamorphose der Kohlen und das Problem der künstlichen Inkohlung. Braunkohle, 1932 H. 16—18. — HAHN u. SCHALES: Ber. Deutsch. chem. Ges., **67**, S. 1816—20, 1934. — HEIM, A. u. POTONIÉ, R.: Beobachtungen über die Entstehung tertiärer Kohlen in Zentral-Sumatra. Geol. Rdsch., **23**, S. 145—172, Berlin 1932. — HILPERT: Ber. deutsch. chem. Ges., **68**, 16 u. 380, 1935. — HOFFMANN u. JENKNER: Die Inkohlung und ihre Erkennung im Mikrobild. Glückauf, **68**, S. 81, 1932. — JOHNSON u. THIESSEN: Isolierung der Hymatomelansäuren aus Torfhumus. Fuel, **13**, S. 44,

\*) Das Schriftenverzeichnis und Register habe ich zusammenstellen müssen. Zu einem Teil der Zitate im Text fehlten die Angaben. Die meisten Schriften habe ich aber gefunden. Zu dem mühsamen Zusammensuchen der noch fehlenden Zitate hatte ich leider keine Zeit. Dem praktischen Bedürfnis wird das vorliegende Verzeichnis so genügen. W. G.

1934. Vgl. Ref. Brennstoffchemie, **11**, S. 249, 1930. — KAYSER, Lehrbuch der Geologie, 7.—8. Aufl. — KIRCHHEIMER, F.: Fossile Sporen u. Pollenkörner als Thermometer der Inkohlung. Brennstoffchemie, **15**, S. 21, 1934. — KIRCHHEIMER, F.: Reste von Wasserpflanzen aus der Braunkohle des Niederlausitzer Typus. Ztrbl. Min. B, 1935, S. 25. — KRASSA: Zur Frage der Entstehung der Kohlen. Z. Angew. Chemie, **45**, S. 21—22, 1932. — LEHMANN u. HOFFMANN: Neue Ergebnisse über Bildung und Umwandlung der Kohlen. Glückauf, **68**, S. 793, 1932. — LIESKE: Bemerkung zur Lignintheorie vom Standpunkt der Biologie. Brennstoffchemie, **11**, S. 86, 1930. — LIESKE: Die Entstehung der Kohlen nach dem gegenwärtigen Stande der biologischen Forschung. Brennstoffchemie, **11**, S. 101, 1930. — LIESKE u. WINZER: Neue Untersuchungen zur Lignintheorie. Brennstoffchemie, **12**, S. 205—211, Essen 1931. — LIESKE u. HOFFMANN: Untersuchungen über die Mikrobiologie der Kohlen etc. I u. II. Brennstoffchemie, **9**, S. 124 u. 282. — LIPMAN: Lebende Bakterien im Gestein älterer geologischer Perioden. Journ. Bacter., **22**, S. 183, 1931. — MARCUSON: Torfzusammensetzung und Lignintheorie. Angew. Chemie, **38**, S. 339, 1925. — MARCUSON: Lignin- und Oxycellulose Theorie. Z. angew. Chemie, **39**, S. 898, 1926; desgl. **40**, S. 48, 1927. — MÜLLER, K.: Das Wildseemoor bei Kaltenbronn. Karlsruhe 1920. — NEUMANN, B.: Die Temperatur bei der Entstehung der Kohle. Brennstoffchemie, **15**, S. 25, 1934. — PETRASCHECK, W.: Beziehungen zwischen Eigenschaften der Kohle und ihrer geol. Geschichte. Entstehung, Veredelung u. Verwertung der Kohle. Berlin 1930. — PICTET: Ann. Chem. (9), **10**, 1918, S. 249 (zusammenfass. Darst.). — PIETZSCH: Die Braunkohlen Deutschlands. Berlin 1925. — POPP, M.: Die Konstitution der Humussäure. Brennstoffchemie, **1**, S. 58, 1920. — POTONIÉ, H. (u. KOORDERS): Die Tropensumpfflachmoornatur der Moore des produktiven Karbons. Jahrb. Pr. Geol. L.A., **30**, I, 1909, S. 389. — POTONIÉ, H.: Künstliche Torfbildung. Sber. naturf. Freunde, 1910, S. 480, Berlin 1910. — POTONIÉ, R.: Der mikrochemische Nachweis fossiler kutinierter Zellwände. Jb. preuß. geol. Landesanst., **41**, 1, S. 132, Berlin 1920. — POTONIÉ, R.: Zur Kohlenpetrographie und Kohlenentstehung. Z. deutsch. geol. Ges., **78**, S. 357, Berlin 1926. — POTONIÉ, R.: Wanderbuch. Berlin. — POTONIÉ, R.: Allgemeine Ergebnisse der Kohlenpetrographie. Arb. Inst. Paläobot., **2**, S. 5—24, Berlin 1930. — POTONIÉ, R.: Über die Kartierung der organischen Schlamme des Sakrower Sees. Sitzber. Ges. naturf. Freunde, 1932, S. 373, 1933, desgl. 1934, S. 73—75. — POTONIÉ, R. u. BENADE, W.: Über die Heilschlamm lagerstätte des Schollener Sees bei Rathenow nebst allgemeinen Bemerkungen über Saprolith und Erdölentstehung. Jahrb. preuß. Geol. L.A., **18**, S. 358, Berlin 1937. — POTONIÉ, R. u. STOCKFISCH, K.: Über Oxyhumodile, Kohlenvarietäten der Oxydationszone von Weichbraunkohlenflözen. Mitt. Labor. preuß. Geologische Landes-Anstalt, **16**, S. 2—37, Berlin 1932. — RAEFLER: Die Entstehung der Braunkohlenlager zwischen Altenburg und Weissenfels. Halle a. S. 1912. — SCHNEIDER u. SCHELLENBERG: Über den Einfluß des Alters beim Torf. Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohlen. S. 94, 1920. — SCHNEIDER u. SCHELLENBERG: Zu dem Referat über POPP (siehe oben), Die Konstitution der Humin-säure. Brennstoffchemie, **1**, S. 73, 1920. — STACH, H.: Beiträge zur Kenntnis und chemischen Struktur der Glanzbraunkohlen. Brennstoffchemie, **14**, S. 201, 1933. — STADNIKOW: „Mumifiziertes“ Lignin. Brennstoffchemie, **13**, S. 247, 1932. — STADNIKOW u. BARYSCHEWA: Die Zusammensetzung von Torfbildnern und Torfarten. Brennstoffchemie, **11**, S. 21, 1931. — STARK, P.: Über die Wandlungen des Waldbildes im Schwarzwald während der Postglazialzeit. Naturwiss., **17**, S. 1—8, S. 31—35 (vgl. S. 32). Berlin 1929. — STEUER: Allgemeine Formel zur Berechnung des Heizwertes von fossilen Brennstoffen aus der Elementaranalyse. Brennstoff-

chemie, 7, S. 344, 1926. — TAYLOR: Fuel, 5, S. 195, 1926; 6, S. 359, 1927; 7, S. 230, 1928; Fuel 6/251, 1927 und 8/230, 1928. — TERRES u. a.: Beiträge zur Frage der Entstehung der Kohlen. Beih. Angew. Chemie, Nr. 13, 1935. — THAYSEN, BAKES u. BUNKER: Fuel, 5, S. 218, 1926. — THAYSEN: Mikrobiologische Betrachtungen über die Entstehung des Torfs. Fuel, 9, 560, 1930. Ref. Brennstoffchemie, 12, S. 90, 1931. — THIESSEN u. JOHNSON: Analyse eines Torfprofils. Ausführliches Referat nach einer englischen Arbeit. Glückauf, S. 404, 1930. — TREIBS: Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Angew. Chemie, 47, S. 725, 1934. — WAKSMAN: Natur des organischen Erdbodenbestandteils und die Rolle des Mikroorganismen und die Rolle bei seiner Bildung und Zersetzung. Naturwiss., 15, S. 689, 1927. — WAKSMAN: Die chemische Zusammensetzung von Torfbildnern und Torfarten und ihre Untersuchungsmethoden. Brennstoffchemie, 11, S. 277, 1930. — WAKSMAN: Die chemische Zusammensetzung von Torf und die Rolle der Mikroorganismen usw. Amer. Journ. Sci., 19, S. 32—54, 1930. Ferner: Brennstoffchem., 13, S. 241, 1932. — WAKSMAN: Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Schnelligkeit der Zersetzung von Niederungsmoostorf. Soil. Sci., 34, S. 323, 1932. — WASMUND, E.: Lakustrische Unterwasserböden (Seeablagerungen der nördlichen humiden Breiten). Handbuch Bodenlehre, 5, S. 97—189, Berlin 1930. — WEIGELT u. VOIGT: Mitteilungen über die Geiseltalfunde. Angew. Chemie, 47, 711, S. 760ff. — WEISSERMEL, W.: Zur Genese des deutschen Braunkohlentertiärs usw. Z. deutsch. geol. Ges., 75, S. 14, 1923. — WEYLAND, H.: Die chemischen Vorgänge bei der Entstehung der Kohlen. Naturwissenschaften, 15, S. 327—335, Berlin 1927. — WINTER: Die Harze der Kohlen. Angew. Chemie, 48, S. 610, 1935.

---

# Register

## A

a-Kohle 4, 71  
aktuelle Schicht 58  
Aliphate 47  
alkalische Inkohlung 109  
Aminokohle 10  
anaerob 103  
anaerobe Bakterien 40  
Aromate 47  
Anthrazit 17, 89, 112, 115

## B

b-Kohle 4, 71  
Bakterien 40  
bakterielle Umformung 22  
Bituminierung 109  
Borneo 105  
Braunkohle 9, 89  
Braunkohlenbildung 81  
Bromierung 11

## C

Carbonylgruppen 7  
Carotin 71  
Chlorophyll 71

## D

Druckoxydation von Kohlen 20

## E

Eiweiß 29  
Eiweißanreicherung 36  
Eiweißstoffe 101, 109  
Endkohle 3, 4, 13  
Erdölmuttersubstanz 101  
Eusapropel 102

## F

Farntrockenmoor 79  
Faserkohle 112  
Fäulnis 22  
Flachmoorbildung 47  
Fusit 91, 112

## G

Gasraumhypothese 112  
geothermische Tiefenstufe 90  
Glanzkohlen 14  
Graphit 17, 112  
Gyttja 22

## H

Halbfaulschlamm 22

Hemizellulose 103  
Holzlignin 35  
Holzmoder 35  
Holzzucker 8  
Humalsäure 22, 62  
Humine 14  
Huminsäuren 59  
Humifikation 23  
Huminsäuren 17, 70 usw.  
Huminsäuren aus Zellulose 69  
Humolithe 20  
Humosapropel 77, 102  
Humuskohle 114  
hydroaromatisch 12  
Hydrolyse der Steinkohle 10  
Hymatomclansäure 61, 71

## I

Imidkohle 10

## K

Kaolinbildung 82  
Karamelsäuren 63  
Kleinlebewesen 41  
Klima 74  
Kohlenhydrate 47  
Kohlenspaltprodukte 11  
Kohlenverflüssigung 4  
koprogene Umformung 22  
künstliche Kohlen 14, 15

## L

Lignin 25, 28, 47, 116  
Lignintheorie 28, 41  
Ligninsynthese 63

## M

Mattkohlen 106  
Mattkohलगrenzwert 14  
Metasapropel 102  
Metahumifikation 23  
Methoxylgruppen 42  
Milchsäuregärung 41  
Mikroanalysen 12  
Mikroorganismen 38, 41  
„mißlungene“ künstliche Kohlen 5, 6  
Moderlager 32  
Moorbakterien 56  
Moorgärung 40, 55  
Moostorf 54  
mumifiziert 44  
mumifiziertes Lignin 108  
mumifizierte Zellulose 108



- Oxyhumodile 23  
Oxyzellulose 62
- P**  
Pektine 46  
Peranthrazit 113  
Permutitreaktionen 18, 94  
Primärhydrierung 5  
Protolignin 71  
Pyropissit 23, 85
- R**  
Rotfäule 24  
russische Braunkohle 86, 90
- S**  
Sapperite 26, 85, 86  
Saprofifikation 23  
Saprolithe 23, 97  
Sapropel 22  
Sauerstoff, Bindung des S. in den  
Kohlen 9  
Schwelkohle 85  
Sphagnumtorf 46  
Steinkohle 9, 89  
Steinkohlenmoore 74  
Stickstoff 7  
Stinkkalke 113
- Sumpfmooere 98  
Synthesen, biologische 100
- T**  
Temperaturen bei der Kohlenbildung 93  
Torflignin 45  
Trockenmoor 73, 76
- U**  
Uronsäure 56
- V**  
Vermoderung 22, 37, 83  
Vertorfung 22, 36, 37, 83  
Verwesung 21, 37
- W**  
Waldmoder 27, 34  
Waldmoore 31, 75  
Weißfäule 24  
Willstätter-Lignin 70
- X**  
Xanthophyll 71
- Z**  
Zellulose 116  
Zelluloseanreicherung 25  
Zellulosetheorie 28  
Zersetzungstemperatur der Kohle 92
-



# Die Chemie des Moores

mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren,  
unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische  
Verwendung des Moores

Von Dr. **S. W. Souci**

Aus dem Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie, der Deutschen  
Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und dem Institut für physikalische  
Therapie und Röntgenologie an der Universität München

Mit 9 Abbildungen, 17 Tabellen und 1 Tafel. 225 Seiten. 1938.

Geh. RM. 14.—, geb. RM. 15.60

Aufgabe des vorliegenden Buches ist es, unter Berücksichtigung der hauptsächlich von brennstoffchemischer und agrikulturnchemischer Seite vorliegenden Erfahrungen einen Überblick über unsere derzeitigen Kenntnisse auf dem Gebiet der Torfchemie zu geben. Dabei finden die Fragen der naturgeschichtlichen Entstehung der Moorlager ergänzend Erwähnung. Ferner wird auf die balneologischen Fragen nach der physiologischen und medizinischen Wirkung der Moorbäder Bezug genommen, soweit hier gesicherte Zusammenhänge erkennbar sind. An verschiedenen Stellen enthält das Buch ausführliche Arbeitsanleitungen für die analytische Bestimmung der einzelnen Torfbestandteile und die präparative Darstellung der Huminsäuren. Ferner wird für die Zerlegung der Trockenmasse des Torfes in chemisch definierte Untergruppen ein analytischer Trennungsgang mit ausführlichen Berechnungsformeln angegeben. Besonderer Wert wurde auf eine möglichst weitgehende Erfassung und sinngemäße Darstellung des neueren Schrifttums gelegt.

Inhalt: A. Die Chemie des Moores im Rahmen der balneologischen Moorforschung. B. Entstehung und allgemeine Kennzeichnung des Moores. C. Chemische Untersuchung und Kennzeichnung des Moores. I. Die Bestandteile des Moores. II. Arbeitsgang zur chemischen Untersuchung des Moores. — Schrifttum. — Autorenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

---

## Der Torf

Von Prof. Dr. **Heinrich Puchner**

Mit 85 Abb., 370 Seiten. 1930. Geh. RM. 10.30, geb. RM. 12.60

---

## Die Chemie und chemische Technologie des Wassers

Von Dr. **Josef Holluta**

Privat- und Honorar-dozent an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

231 Seiten. 24 Abb. 22 Tab. 1937. Geh. RM. 14.80, geb. RM. 16.60

---

## Pflanzengemeinschaft und Umwelt Ergebnisse und Probleme der botanischen Standortforschung

Von Dr. **Paul Filzer**

105 Seiten. 19 Abbildungen. Geh. RM. 5.—

---

**Ferdinand Enke Verlag Stuttgart**

# Die Chemie der Kohlen

Von Prof. Dr. **Georg Stadnikoff**

350 Seiten. 28 Abb., 188 Tab. 1931. Geh. RM. 19.—, geb. RM. 21.—

**Glückauf:** Seit einer Reihe von Jahren sind zahlreiche wertvolle Arbeiten des Verfassers aus den Forschungsgebieten des Torfes, der Braunkohle und Steinkohle sowie des Erdöls auch in deutschen Zeitschriften zur Veröffentlichung gelangt. Es ist demnach kein Unberufener, der das vorliegende Werk in bemerkenswerter Darstellung als Monographie geschrieben hat. Das Buch ist zu begrüßen, da die in der Nachkriegszeit gemachten gewaltigen Fortschritte in der Erforschung der fossilen Kohlen zur Folge gehabt haben, daß selbst verhältnismäßig neue Werke über die Chemie der Kohle veraltet sind. Stadnikoff bespricht einführend die neuzeitliche Auffassung von der Bedeutung der Kohle nicht nur als Brennstoff, sondern auch als Ausgangsstoff für die Herstellung wichtiger chemischer Verbindungen. Im ersten Abschnitt gibt er sodann eine allgemeine Kennzeichnung der fossilen Kohlen, bei denen er die drei Entwicklungsstufen des Torfes, der Braunkohle und der Steinkohle unterscheidet. Nach Erläuterung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung über die Entstehung der Kohlen im zweiten Abschnitt behandelt er in weiteren fünf Abschnitten das Wasser, die Trockensubstanz, Bitumina und Huminsubstanzen der Kohlen sowie die „Restkohle“. Durch die Kenntnis der Zusammensetzung und Natur der Restkohle gelangt man zu der Möglichkeit, bestimmte Theorien über die Verkokung der Kohlen aufzustellen, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Auch die übrigen fünf Abschnitte bringen eine Fülle von Beobachtungen auf den Gebieten Urteer und Koksteer, Halbkoks und Koks, Urgas und Koks gas, Kohlenhydrierung, Klassifikation und Oxydation der Kohlen, wobei der Text durch eine Fülle von Zahlentafeln unterstützt wird. Das Verfasser- und Sachverzeichnis erleichtert das Studium des lesenswerten Buches, das hiermit empfohlen wird. Winter.

---

## Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine nach Form, Inhalt und Entstehung

Dargestellt von Prof. Dr. **F. Beyschlag**, Prof. Dr. **P. Krusch**  
und Prof. Dr. **J. H. L. Vogt**

### III. Band: **Kohle, Salz, Erdöl**

Herausgegeben von Geh. Bergrat Prof. Dr. **P. Krusch**,  
Präsident i. R. d. Preuß. Geol. Landesanstalt

#### 1. Teil: **Kohle**

Von Prof. Dr. **W. Gothan**

Landesgeologe an der Preuß. Geol. Landesanstalt, Hon.-Prof. a. d. Universität  
und a.o. Prof. a. d. Techn. Hochschule Berlin

447 Seiten, 171 Abbildungen. 1937. Geh. RM. 32.—, geb. RM. 34.—

*Soeben erscheint:*

#### 2. Teil: **Steinsalz und Kalisalze**

Von Bergrat Dr. **Ernst Fulda**

Mit 94 Abb. 252 Seiten. 1938. Geh. RM. 18.20, geb. RM. 20.—

*In Vorbereitung ist:*

#### 3. Teil: **Erdöl**

Von Prof. Dr. **Alfred Bentz** und Prof. Dr. **K. Krejci-Graf**

Umfang etwa 350 Seiten.

*Früher sind erschienen:*

*I. Band: Erzlagerstätten 1. Teil.* 2. neubearb. Auflage. 609 S., 281 Abb. 1914.  
Geh. RM. 20.20, geb. RM. 22.50

*II. Band: Erzlagerstätten 2. Teil.* 2. neubearb. Auflage. 947 S., 200 Abb. 1921.  
Geh. RM. 31.50, geb. RM. 34.20

---

**Ferdinand Enke Verlag Stuttgart**