

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 15.

18. April 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: Bremen, Obernstr. 16. Breslau, Schweidnitzerstr. 11. Dresden, Seestr. 1. Elberfeld, Herzogstr. 38. Frankfurt a. M., Kaiserstr. 10. Hamburg, Alter Wall 76. Hannover, Georgstr. 39. Kassel, Obere Königstr. 27. Köln a. Rh., Hohestr. 145. Leipzig, Petersstr. 19. I. Magdeburg, Breiteweg 184. I. München, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). Nürnberg, Kaiser-Ecke Fleischbrücke. Stuttgart, Königstr. 11. Wien I, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

E. Donath: Die fossilen Kohlen 657.

O. Pohl: Über den Alkoholgehalt des Brotes 668.

G. Heller: Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure 669.

G. Schliebs: Nochmals zur Ventilationsfrage im Schwefelkammerbetrieb 671.

## Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 672; — Elektrochemie 671; — Firniere, Lacke, Harze, Klebstoffe 684; — Fette, fette Öle, Wachssarten und Seifen; Glycerin 685; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 688; — Rechts- und Patentwesen 691.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsgeschäfte: Englands Außenhandel im Jahre 1905 692; — Londoner Bericht über Terpentinöl und Kolophonium 1905; — Mexiko; — Wien; — Markbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das IV. Quartal 1905 und das I. Quartal 1906 694; — Berlin; — Essen; — Handelsergebnisse 695; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Bunsen-Gesellschaft 698; — Personalauskünfte; — Neue Bücher 699; — Bücherbeschreibungen; — Patentlisten 700.

## Verein deutscher Chemiker:

Markischer Bezirksverein: Dr. Ephraim: Arzneimittel und Wortmarkenschutz; — C. Weigelt: Ein deutsches Wasserbuch und kleinere Beiträge zur Frage der chemischen Selbstgesundung der natürlichen Gewässer 708; — Bezirksverein Oberrhein: Staedelfeier; — Hauptversammlung 1906 704.

## Die fossilen Kohlen.

Vortrag gehalten im oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker am 8./12.

Von Prof. Ed. DONATH-Brünn<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 9./8. 1906.)

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

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

<sup>2)</sup> Ein Teil des hier Vorliegenden findet sich bereits in der Chem.-Ztg. 1904 abgedruckt, und zwar in Nr. 16: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von E d. D o n a t h und F r. B r ä u n l i c h , und Nr. 80: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von E d. D o n a t h und F r. B r ä u n l i c h , und: Zur Entstehung der fossilen Kohlen von E d. D o n a t h .

nahme von Sauerstoff und Wasserstoff zeigte, so hielt man alle die genannten Körper als eine gewissermaßen zusammenhängende Reihe, die den verschiedenen weit gediehenen Stadien des Verkohlungsprozesses entspricht, gemäß der verschiedenen geologischen Epochen, den die genannten Körper angehören.

Die Geologen sind wohl auch der Mehrzahl nach der Anschauung, daß Braunkohlen und Steinkohlen doch nur verschiedene Stadien eines und desselben Prozesses sind, und ich möchte als Belege hierfür unter den vielen, von geologischer Seite ausgesprochenen Anschauungen nur diejenige anführen, welche in dem weit verbreiteten geologischen Lehrbuch von H e r m a n n C r e d n e r (8. Aufl. 1897) ausgesprochen ist, weil sie in gleichem Sinne auch in vielen anderen geologischen Lehrbüchern<sup>3)</sup> und Abhandlungen zum Ausdruck gebracht wird. C r e d n e r sagt auf S. 275 des genannten Werkes in dem Kapitel, das über Aufspeicherung des Kohlenstoffes durch pflanzliche Tätigkeit und über den Verkohlungsprozeß im allgemeinen handelt: „Sein Ziel erreicht dieser erst, wenn Anthracit und Graphit hervorgebracht sind: in diesen seinen Endprodukten liegt der Kohlenstoff brach und gefesselt in

<sup>3)</sup> Dieselben Anschauungen werden auch häufig in hüttenmännischen Kreisen geteilt, die ja den fossilen Brennstoffen eine besondere Aufmerksamkeit widmen und Braunkohle als nur dem geologischen Zeitalter nach verschiedene Stadien des Verkohlungsprozesses ansehen. Siehe z. B. S c h n a b e l , Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde 1890, 146.

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

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

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

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

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

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

also eine Kohle, welche bei der trockenen Destillation reichliche Mengen von Ammoniak, Schwefelverbindungen, Benzol, Naphtalin, Anthracen usw.<sup>5)</sup> gibt, wurde damit nicht bewiesen.

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

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

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

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

verbindungen, sowie Stickstoff selbst (letzterer bis zu 40% der entweichenden Gase) und in der Flüssigkeit gelöst bleibende, wie Ameisensäure, Essigsäure und höhere homologe Fettsäuren, in reichlicher Menge Ammoniak und Oxalsäure, sowie schließlich die Flüssigkeit intensiv rotfärbende Substanz<sup>6)</sup>, durch welche sie die Farbe einer gesättigten Kaliumbichromatlösung erhält.

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

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

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

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

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

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

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

<sup>8)</sup> Zu meinem Bedauern bin ich erst jetzt zur Kenntnis einer wichtigen Abhandlung von C. F. Cross und E. J. Bevan: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern (Berl. Berichte 24, 1772 [1891]) gekommen. In derselben wird u. a. auch über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Jute berichtet (5—10%ige Salpetersäure bei 50—60°) und werden ganz ähnliche Beobachtungen mitgeteilt hinsichtlich der gebildeten Produkte, wie wir sie bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Braunkohle (ein Jahr vorher) gemacht haben.

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

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

<sup>11)</sup> Czapek hat eine sehr vollständige und kritische Zusammenstellung der Ligninreaktionen des Holzes geliefert (Z. physiol. Chem. 39, 141 [1899]). Er selbst hat aus der Holzsubstanz einen aromatischen Aldehyd, das Hadromal, dargestellt.

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

Während man in den geologischen Lehrbüchern fast stets immer nur von den die Steinkohle liefernden Pflanzen früherer geologischer Epochen spricht, hat sich, wie ich glaube, den Chemikern stets doch die Anschauung aufgedrängt, daß das Urmaterial derselben zu nicht unbeträchtlichen Teilen tierische

In seinem ausgezeichneten zweibändigen Werk Biochemie der Pflanzen, Verlag von Gustav Fischer in Jena 1905, ist die Chemie des Lignins am eingehendsten erörtert.

Natur, also sehr proteinreich war. So spricht G. Kraemer, der hervorragende Forscher speziell auch auf dem Gebiete der Chemie des Steinkohlensteers, in einem Vortrag, gehalten in der zweiten Plenarsitzung des V. Intern. Kongr. f. angewandte Chemie (Chem. Industrie 1903, 302) von der Steinkohle als „einem bei niederer Temperatur entstandenen kohlenstoffreichen Abbauprodukt pflanzlicher und tierischer Zellulose und Reservestoffe“. An anderer Stelle dort spricht er von den Steinkohlenflötzen als einem großen Leichenfeld, auf dem ein gütiges Geschick Milliarden und abermals Milliarden von Individuen des Tier- und Pflanzenreichs eingesetzt hat, zur späteren Wiederauferstehung. Auch in neueren geologischen Publikationen findet man jedoch schon Hinweise auf die Beteiligung tierischen Materials an der Steinkohlenbildung. So sprach W. Ziska auf der Naturforscherversammlung 1901 in Hamburg (Chem.-Ztg. 25, 1871 [1901]) über die Entstehung der Steinkohlen, die nach ihm aus dem Pflanzen- und Tierdetritus der Flußdelta entstanden sind, und Prof. Potonie führt in einem Vortrage über die Entstehung des Petroleums und der Steinkohle auf dem Intern. Kongreß in Lüttich 1905 (als Broschüre bei Gebr. Bornträger, Berlin SW. 11, erschienen) aus, das Material für die beiden wären Ablagerungen in toten Gewässern, die die Überbleibsel der im Wasser lebenden Organismen und ihrer Exkremente darstellen, und welche den Faulschlamm, Sapropel, bilden, welcher dann durch Ton- und Sandsedimentierung die Sapropelgesteine gibt<sup>12)</sup>. Kannelkohle sowie Sapropelgesteine geben fast dasselbe mikroskopische Bild wie Sapropel. Algen, kleine Wassertiere, auch Fischreste usw., nur anderen Arten angehörend. (S. 30 der erwähnten Broschüre.)

Daß das Urmaterial der Steinkohle zum nicht unbeträchtlichen Teile animalischer Natur war, hat jedoch zuerst ganz bestimmt in letzter Zeit Dr. Bertelsmann in seiner vorzüglichen Monographie: Der Stickstoff der Steinkohle (in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. B. Ahrens) ausgesprochen. Er weist auf die großen Schwankungen des Stickstoffgehalts der Steinkohlen nach verschiedenen Richtungen hin. Denn nicht allein

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

innerhalb der Kohlen ganzer Bezirke oder Altersklassen findet man diese großen Abweichungen, die selben treten oft in fast der gleichen Ausdehnung in den verschiedenen Partien einzelner Kohlenfelder, Flöze, sogar in den Kohlen einzelner Querschläge auf. Also selbst ganz nahe beieinander liegende Kohlenpartien zeigen Abweichungen des Stickstoffgehalts bis zu  $1/5$  der Gesamtmenge desselben und beweisen, daß diese Schwankungen diejenigen der anderen in der Kohle vorkommenden Elemente meist weit übertreffen.

Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß der Stickstoffgehalt mit dem Alter der Kohle steigt und in den Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens und Englands das Maximum von 1,75 bis 2%, selten darüber erreicht. Bertelsmann sagt dann weiter: „Darf man aus der Zusammensetzung unserer jetzigen Hölzer auf diejenige der Hölzer älterer Erdperioden schließen, so findet man, daß der Stickstoff der Steinkohle unmöglich allein von diesen stammen kann, dazu ist seine Menge in den Hölzern viel zu gering“, und er schließt seine diesbezüglichen Betrachtungen über die Quelle des Stickstoffs der Steinkohle mit den Sätzen ab: „Man darf als Ursprungsubstanz für die Hauptmenge desselben mit großer Wahrscheinlichkeit die animalischen Reste bezeichnen, welche fraglos in großer Menge den vegetabilischen beigegeben waren. Dies gibt auch die ungezwungenste Erklärung ab für die großen Schwankungen, welche der Stickstoffgehalt selbst nahe beieinander liegender Kohlenpartien aufweist. Daß Kohle mit den prägnantesten Eigenschaften der Steinkohle aus tierischer Substanz allein entstehen könne, dafür spricht eine Beobachtung von Gumbel (Mucks Steinkohlenchemie II, 55, Aufl. 1891). Von Gumbel bezeichnet eine aus tierischen Stoffen entstandene Kohle als „Zoocarbit“. Dieselbe ist glänzend schwarz, würfelig brechend, umschließt zahlreiche Fischschuppen und ganze Fischreste, erscheint aber im übrigen dicht und scheinbar texturlos. Daß viele charakteristische Eigenschaften der Steinkohle auf die Anteilnahme animalischen, also proteinreichen Materials an ihrer Bildung zurückzuführen sind, dafür glaube ich in folgendem weiteren bestätigende Momente gefunden zu haben. Schon 1902<sup>13)</sup> habe ich mich mit der charakteristischen Erscheinung des Backens beschäftigt, welche viele Steinkohlen, im Gegensatz zur Braunkohle, zeigen. Man beobachtet dabei einen dem Aufgehen eines sehr zähen und dicken Teigs vergleichbaren Vorgang, und die (bei hohen Temperaturen) dabei erzielten Rückstände — Koks — besitzen ganz charakteristische Eigenschaften, sowie eine bestimmte chemische Zusammensetzung, nämlich stets einen relativ höheren Stickstoff- und Schwefelgehalt.

Ich habe eine große Anzahl von organischen Substanzen, die den verschiedensten Klassen der natürlich vorkommenden oder künstlich erzeugten Körper angehören, auf ihr Verhalten beim starken Erhitzen unter Luftabschluß untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß nur pechartige Destillationsrückstände<sup>14)</sup>, dann natürliche Bituminifikationsprodukte, wie Naturasphalt, sowie aber speziell Pro-

<sup>13)</sup> Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1902.

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

teinsubstanzen, wie Kasein, tierisches Albumin und andere, die Eigenschaft des Backens in besonders hohem Grade besitzen, und daß dabei die Verkohlungsrückstände ganz koksartige Beschaffenheit zeigen, auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung.

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

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

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

Der Umstand, daß die Proteinsubstanzen sich beim Erhitzen bei Luftabschluß ähnlich verhalten, wie backende Steinkohlen, daß in den Verkohlungsrückständen feuerbeständige, auch Stickstoff und Schwefel enthaltende Kohlenstoffverbindungen sind wie in den Koks, sowie endlich die Tatsache, daß bei der trockenen Destillation der Proteinsubstanzen reichlich Derivate der aromatischen Reihe entstehen, dürften wohl die Anschauung vollständig rechtfertigen, daß namentlich bei den backenden Steinkohlen tierisches Material in nicht unbeträchtlichem Maße an deren Bildung beteiligt ist. Nachdem so über die Abstammung der beiden fossilen Kohlenarten doch nur einige sicherere Anhaltspunkte in chemischer Hinsicht gewonnen sein dürften, drängt sich einem gewiß weiter die Frage auf, ob hinsichtlich der Art der Bildung bei den beiden Kohlenarten nicht auch auf einen verschiedenen Verlauf der Bildung geschlossen werden könnte. Die Steinkohlen sind bekanntlich äußerst verschieden in ihren Eigenschaften, und schon von Gummibell hat sich über die Ursachen dieser Verschiedenheit in mancher Hinsicht sehr zutreffend ausgesprochen<sup>15)</sup>, die physikalische Beschaffenheit man-

cher Steinkohlen, die Homogenität gewisser Teile derselben, die Art des Bruches, ihr Glanz, Eigenschaften, wie sie vielfach an die der künstlichen Peche, z. B. des Steinkohlehartpeches erinnern, weisen unbedingt darauf hin, daß wir es hier nicht bloß mit aus starren Bestandteilen durch großen Druck homogen gemachten Massen zu tun haben, sondern, daß bei manchen Kohlen vorübergehend der Zustand des Erweichtseins gewisser Bestandteile einmal eingetreten gewesen sei.

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

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

Die Bildung dieser Körper ist eingehend und übersichtlich in dem vortrefflichen Buche von Dr. H. Köhler: „Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte“, dargestellt. Man kann die diesbezüglichen Anschauungen in knapper Fassung so ausdrücken, wie es Holdé jüngst in seinem Buche: „Untersuchung der Mineralöle und Fette 1905“ getan hat. Nach Höfer und C. Engler (Berl. Berichte 21, 1816 [1888]; 22, 592 [1889]; 26, 1440 [1893]; 30, 2358 [1897]) soll das Erdöl hauptsächlich aus den Fettüberresten einer großen marinen Fauna (Fische, Muscheltiere usw., insbesondere Foraminiferen) durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, wobei nach Verwesung der Eiweißstoffe<sup>17)</sup> und deren Übergang in wasserlösliche Schwefel- und Stickstoffverbindungen aus dem zurückbleibenden Leichenwachs (Fettsäuren) unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Wasser usw. zunächst leichtere Petroleumkohlenwasserstoffe sich gebildet haben (sogenanntes Protopetroleum).

<sup>16)</sup> In einer gewissen Richtung, wenn auch nicht in dem hier angegebenen Sinne, hat bereits Zalocki (Dingl. Journ. 1899, 69, 85, 193) auf eine gewisse Analogie zwischen der Bildung der Bitumina und der fossilen Kohlen hingewiesen.

<sup>17)</sup> Dr. Karl Neuberg - Berlin sprach auf der letzten Naturforscherversammlung in Meran andere Anschauungen hierüber aus. Er glaubt, die Annahme, daß das Erdöl aus gewöhnlichen Fetten herstamme, nicht unterstützen zu können, da dasselbe stets optisch aktiv ist; er nimmt vielmehr an, daß durch Autolyse und Desamidierung von Eiweiß optisch aktive Fettsäuren entstehen, aus denen durch Druckdestillation optisch aktive Kohlenwasserstoffe hervorgehen. Er führt als Beispiel das Leichenwachs an, das aus toten Körpern entsteht und optisch aktiv ist, sowie den Fund eines Eies in Kalifornien, in dem Petroleum enthalten gewesen ist. (Diese Z. 18, 1806 [1905].)

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

Diese sollen sich im Laufe weiterer geologischer Perioden zum Teil zu den höher siedenden Kohlenwasserstoffen polymerisiert haben.

Für die letztere Annahme spricht die von E n g l e r beobachtete, beim Stehen von Petroleum eintretende Erhöhung des spez. Gewichts. Nach M a r c u s s o n (Chem. Revue 12, 1 [1905]) sollen in den meisten Fällen aus den Fetten schmierölarige, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wenn auch nicht als primäre Produkte, so doch früher als die leichten benzин- und petroleumartigen Stoffe entstanden sein. Erst bei höherer Temperatur bzw. stärkerem Druck sollen sich dann leichte Öle aus den schweren infolge tiefgreifender Zersetzung gebildet haben.

Nach der K r a e m e r und S p i l k e r-schen Hypothese (Berl. Berichte 32, 2940 [1899]; 35, 1212 [1902]) haben die sich in Torfmooren in großen Massen findenden Algen und Diatomeen, Radiolariaeen usw., welche sämtlich beträchtliche Mengen Wachs enthalten, in ihren wachsartigen Verwesungsüberresten das Rohmaterial für die Erdölbildung geliefert, wobei sich ganz analog dem E n g l e r-schen Versuch aus den Wachssarten unter Abspaltung von Wasser, Kohlenoxyd usw. Kohlenwasserstoffe gebildet haben sollen<sup>18)</sup>.

Es fragt sich, sind solche der Prozesse der langsamem Druckdestillation sowie der späteren, noch weit längere Zeit erfordern den Polymerisation und Kondensation der primären Produkte derselben bei der Steinkohlenbildung auszuschließen? Man hat bisher stets nur von der bloßen Verkohlung, „dem Kohlungsprozeß“, gesprochen, bei welchem durch Entziehung von H und O in relativ größeren, von C in relativ kleineren Mengen ein „kohle“artiger Körper entsteht; dieser Kohlungsprozeß, der z. B., ganz bestimmt jetzt noch, speziell bei der Braunkohle wenigstens in manchen Fällen fortduert, soll bei relativ niedrigen Temperaturen verlaufen sein. In jüngster Zeit hat Dr. J. F. H o f f m a n n (diese Z. 15, 821 [1902]) in einer größeren Abhandlung eingehend zu begründen versucht, daß bei der Steinkohlenbildung relativ höhere Temperaturen mitgewirkt haben müssen. Er sucht die Entstehung dieser höheren Temperaturen auf dieselben Ursachen zurückzuführen, wie die bis zur Entzündung sich steigernde Selbsterwärmung vieler in größeren Mengen angehäufter organischer Substanzen, wie Heu, Kleie, Mais, gefetteter Fasern usw. Stickstoffverbindungen hätten besonders die Fähigkeit, die Selbsterwärmungsvorgänge in Pflanzenstoffen zu verstärken. Das Eingehen auf die vielen vorgebrachten Argumente H o f f m a n n s in dieser Richtung würde uns hier zu weit führen.

H o f f m a n n zweifelt nicht, daß auch geologische Momente für die Mitwirkung höherer Temperaturen bei der Steinkohlenbildung gefunden werden, wenn man denselben mehr Aufmerksamkeit zuwendet, und führt selbst einen bestimmten Fall in dieser Richtung an, indem man bei den

Kohlengruben von Potschappel bei Dresden Frittenungen des den Flötzen anliegenden Gesteins beobachtete. Obzwar, wie ich glaube, chemischerseits Destillationsprozesse auch bei der Steinkohlenbildung schon längere Zeit als sehr wahrscheinlich betrachtet wurden, findet man ganz bestimmt diesen Gedanken zuerst vor kurzem von O. N. W i t t in einer „Rundschau“ in der Zeitschrift Prometheus 1905, 621 ausgesprochen. W i t t spricht über die Entstehung der fossilen Brennstoffe und bemerkt, man sei in dieser Richtung darüber einig, daß all diese verschiedenen Substanzen, nämlich die fossilen Kohlen usw., Produkte eines und desselben Vorganges sind, Erzeugnisse einer äußerst langsam sich abspielenden, über Jahrtausende und Jahrtausende sich erstreckenden trockenen Destillation organischer Bildungen, welche von der Berührung mit der Luft abgeschlossen worden sind und nun unter dem Einfluß des dem Erdkörper innewohnenden Energie sich nach ganz bestimmten Gesetzen langsam umformen. In der Tat, wenn man heute die Druckdestillation bei der Bildung des Erdöls und der anderen Bitumina als wissenschaftlich durchaus zulässig und heute fast völlig einwandfrei zuläßt, so ist wohl kein Grund vorhanden, weshalb nicht bei der Steinkohlenbildung in nicht wenigen Fällen auch innerhalb gewisser Grenzen ein analoger Prozeß sich abgespielt hat, und vollends ist diese Annahme wohl zulässig, wenn man die Anschauungen P o t o n i e s ins Auge faßt, nach welchen Petrolea und Steinkohle aus sehr verwandten Materialien aus Sapropel und Sapropelgesteinen sich bilden sollen.

Es erscheint gar nicht nötig, derartig hohe Temperaturen, wie sie H o f f m a n n bei der Steinkohlenbildung wirksam annimmt, aus den oder jenen Ursachen stammend anzunehmen. Daß durch Druck, namentlich wenn damit ein Verschieben der Schichten oder einzelnen Teile bewirkt ist, Wärme erzeugt wird, ist bekannt. Es kann deshalb auch Druck allein derartige Veränderungen hervorrufen, wie sie sonst nur durch Wärmewirkungen gedacht werden; dafür sprechen insbesondere Versuche von S p r i n g (C r e d n e r, Geologie, 8. Aufl., S. 178), welcher auf experimentellem Wege zeigte, daß nicht nur Pulver von Metallen und Oxyden unter hohem Druck in einheitliche, zum Teil kristalline Massen umgewandelt wurden, sondern auch auf dem nämlichen Wege, z. B. aus einem Gemenge von Kupferfeilspänen und grobem Schwefelpulver schwarzen, kristallinischen Kupferglanz  $Cu_2S$ , darstellte und dadurch experimentell bewies, welche Bedeutung auch dem gebirgsbildenden Druck auf chemische Prozesse innerhalb der zusammengepreßten Gesteine unter entsprechenden Bedingungen zukommt. Denn wenn kristallinischer Kupferglanz aus Kupferfeile und Schwefelpulver entstand, so müssen die einzelnen Teilchen, um den Gesetzen der Kristallisation folgen zu können, doch vorübergehend im Zustande des flüssigen Aggregatzustandes gewesen sein. Die wahrscheinlich auf Widerspruch stoßende Annahme, daß bei der Steinkohlenbildung, wenigstens in bestimmten Fällen, Destillationsprozesse sich abspielten, wird durch mehrfache Beobachtungen gestützt. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß man flüssige, erdölarige Produkte mitunter in nicht unerheblicher Menge auch in Steinkohlen findet. So führt C r e d n e r in seiner „Geologie“ 1897, 8. Aufl.,

18) Die Anschauungen der Entstehung der Bitumina auf dem Wege der Synthese aus anorganischen einfachen Verbindungen (M e n d e l e i f f, S a b a t i e r und S e n d e r e n s) können aus geologischen, aber auch aus chemischen Gründen als ungenügend begründet hingestellt werden.

S. 726, an, daß in den Grubenbauten von Dawley und The Dingle in der englischen Grafschaft Shrop das „Erdöl“ direkt aus der Steinkohlenmasse hervorschwitzt<sup>19)</sup> oder sogar ausfließt, ja, daß „Erdöl“ dort förmliche Traufen bildet, gegen welche sich die Bergleute durch vorgestreckte Bretter schützen müssen<sup>20).</sup>

Nach Brookmann (Mucks Steinkohlenchemie 1891, 87) besitzen die Grubenwetter der Schaumburger Wäldecker-Gruben einen starken Geruch nach rohem Petroleum; und er schließt aus den Verbrennungsverhältnissen einiger Grubenwetter auf das Vorhandensein von Propan,  $C_3H_8$ , Äthan,  $C_2H_6$ ; Propan und Butylen,  $C_4H_8$ , sind in den in den Steinkohlen eingeschlossenen oder von ihnen exhalirten Gasen nachgewiesen worden; daß diese Kohlenwasserstoffe als Produkte einer Zersetzung von Pflanzen- oder Tiersubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege auftreten, ist wohl nicht sehr wahrscheinlich.

Wenn nun aber in bestimmten Fällen Produkte, die doch mit größter Wahrscheinlichkeit nur durch trockene Destillation entstehen konnten, aufgefunden wurden, so ist die Annahme wohl gerechtfertigt, daß eine solche im allgemeinen in einer viel größeren Zahl von Fällen bei der Steinkohlenbildung vor sich ging, aber die Produkte derselben entweder zum Teil aus dem Material entweichen konnten oder sich vollständig umgeändert haben. Allein auch bei der Braunkohlenbildung scheint in manchen Fällen Druckdestillation an manchen Stellen durch Reibungswärme oder andere Wärme entwickelnde Prozesse eingetreten zu sein, da man in manchen Braunkohlenlagern nicht unbeträchtliche Mengen öliger Ausschwitzungen aus den Spalten des Materials beobachtet hat. Ich habe durch freundliche Verlassung von Hofrat Prof. Höefer in Leoben<sup>21)</sup> von dem Köflacher Braunkohlenwerke in Steiermark mehr wie zwei Liter einer solchen dunkelbraunen teerig-ölichen Flüssigkeit als Ausschwitzungsprodukt (siehe das Erdöl von Höefer, S. 113) erhalten. Das spez. Gew. dieser Flüssigkeit war 0,9618; fraktioniert ging der größte Teil bei 300° und höher über, und aus dieser Fraktion konnte 1,28% eines festen, paraffinartigen Körpers abgeschieden werden (bezogen auf die ursprüngliche Substanz). Das Öl, unmittelbar der Elementaranalyse unterworfen, ergab 85,17% C, 13,05% H, 0,11% N. Alle die erörterten Beobachtungen sprechen dafür, daß in dem durch den Kohlungsprozeß zuerst entstandenen Material der Braunkohle in einzelnen seltenen Fällen, in dem Material der Steinkohle in vielen, häufigeren Fällen und in ausgedehntem Maße unmittelbar durch Druck bzw. Reibung und mittelbar durch Reibungswärme als auch vielleicht durch die innere Verbrennung (Kohlung) der organischen Substanz entwickelten Wärme (wobei jedoch nicht wesentlich höhere Temperaturen als gegen 250° ein-

<sup>19)</sup> Siehe auch X. Höefer: Das Erdöl, S. 112.

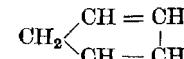
<sup>20)</sup> Weitere Fälle von Vorkommen erdölarmer Produkte in Steinkohle sind in Höefer's Erdöl usw., S. 112, verzeichnet.

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

zutreten brauchten) Destillationsprozesse eintraten, deren gasige Produkte teils entweichen konnten, teils aber von dem Materiale in verschiedener Weise eingeschlossen gehalten werden.

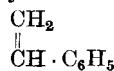
Diese Druckdestillation ist bei den verschiedenen Steinkohlen, je nach der Beschaffenheit des Materials und je nach den geologischen Verhältnissen, bis zu einem verschieden hohen Grade erfolgt. Die am Entweichen verhinderten flüssigen Produkte gingen nun allmählich, durch den Druck und vielleicht andere Momente begünstigt, infolge von Polymerisation und Kondensation in immer konsistenter und schließlich feste Produkte über, so daß wir uns die Steinkohlen als ein inniges Gemisch eines festen Verkohlungsrückstandes mit anfangs flüssig gewesenen, dann durch die angegebenen Prozesse fest gewordenen Substanzen verschiedenster Beschaffenheit vorstellen können. Beispiele vom Übergang flüssiger Substanzen durch Polymerisation und Kondensation in konsistente und starre Verbindungen haben wir ja in der organischen Chemie, insbesondere bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und auch Verbindungen aus anderen Körerklassen genug. Mit den Vorgängen der Polymerisation und Kondensation im allgemeinen, hat sich insbesonders Kronstein (Berl. Berichte 35, 4150 [1902]) beschäftigt. Er hielt 1901 in der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg (siehe ein kurzes Referat in der Chem.-Ztg. 25, 859 [1901]) hierüber einen Vortrag. U. a. wies er darauf hin, daß die Verdickung und Festwerdung der trocknenden Öle nicht auf eine Oxydation, wie man bisher angenommen hat, sondern auf eine Polymerisation zurückzuführen sei. Auch die natürlichen Harzharze seien als reine Polymerisationsprodukte der ätherischen Öle und Balsame aufzufassen. Mit den Erscheinungen der Polymerisation solcher Substanzen, welche speziell für die Steinkohle, Petroleum usw. in Betracht kommen, hat sich speziell Engler eingehender beschäftigt (Berl. Berichte 30, 2361 [1897]). Nachdem Engler darauf hingewiesen, daß von verschiedener Seite bei der Polymerisation von Erdölkohlenwasserstoffen gewisse Substanzen, wie marine Mutterlaugensalze usw., als vermittelndes Agens angesehen werden, sagt er dann:

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



im Vorlauf des Rohbenzols (Kp. 41°), welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spez. Gewicht

0,8150) schon nach kurzem Stehen in das feste Di-cyklopentadien (spez. Gew. 1,012) übergeht. Auch das  $\beta$ -Methyldivinyl (Isopren) ein Destillationsprodukt des Kautschuks, geht am Licht leicht in kautschukartige Polymerisationsprodukte über, und ebenso polymerisieren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadien, das 1,4-Hexadien, das Phenyläthylen

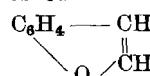


(Styrol), m-Methylstyrol, p-Allyltoluol (Methyl-Toluyl-Äthylen), Acetylbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m.

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

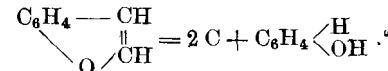
Engler führt nun eine Reihe von Selbstpolymerisationen von Erdöl, Steinkohlenteer- und Braunkohlenteerdestillaten an, die sogar in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit schon nachweisbar waren, und bemerkt dann weiter: „Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Tatsache hinzu, daß die meisten ungesättigten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

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



Kp. 177°, findet sich im Steinkohlenteer, aus dem es unter anderem gewonnen wird, nebst verschiedenen Methylumaronen. Es polymerisiert sich leicht, besonders unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure, zu sogenannten Cumaronharzen, welche bei trockener Destillation unter teilweiser Verkohlung und Phenolbildung das Cumaron regenerieren; ein ähnliches

Verhalten zeigen die homologen Cumarone (Berl. Berichte 33, 2257, 3014 [1900]). Kämmer und Spilker (Berl. Berichte 33, 2263 [1900]) sagen über das p-Cumaron: „Beim Erhitzen des p-Cumarons spaltet sich dasselbe zum größten Teile zuerst in Cumaron; ein nicht unbeträchtlicher Teil spaltet Kohlenstoff ab, bzw. geht in kohlenstoffreichere, hochmolekulare Verbindungen über, unter Bildung von Phenol“:



Sie sprechen also nicht bestimmt von elementarem Kohlenstoff, sondern bzw. „von kohlenstoffreichen, hochmolekularen Verbindungen“. Das Studium derselben würde gewiß auch für die Aufhellung der chemischen Natur der Steinkohle von Wert sein.

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

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

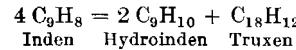
des Asphalts in der Natur angenommen werden kann<sup>23)</sup>. (Siehe Köhler, op. cit. S. 74 ff.)

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

<sup>23)</sup> H. Weidle teilt (Berl. Berichte 12, 1990 [1879]) in seiner wichtigen Arbeit: Studien über „Verbindungen aus dem animalischen Teer“, u. a. mit, als er die Untersuchung der durch Destillation aus dem animalischen (Knochen) Teer erhaltenen Öle bespricht, daß sich die lichtgelben Öle beim Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure sofort dunkelbraunrot färben, und Weidle berichtet ferner in einer großen Abhandlung über die nicht basischen Bestandteile aus dem animalischen Teer (Berl. Berichte 13, 85 [1880]) daß, als aus fettfreiem Leim (Gelatine) durch trockene Destillation erhaltenes Teeröl zur Entfernung der Basen mit verd. Salzsäure geschüttelt wurde, das Ölige sofort braunrot und teilweise verharzt wurde.

und verläuft, einmal eingeleitet, ganz von selbst und durch die ganze Masse. Ähnliche Polymerisationsvorgänge neben pyrogenen Spaltungen und Umlagerungen dürften auch bei der Bildung des Pechs aus dem Steinkohlenteer stattgefunden haben.

Kraemer hat diesbezüglich insbesonders auf das Inden aufmerksam gemacht (Chem. Industr. 1903, 303). Dieser Kohlenwasserstoff  $C_9H_8$ , Kp. 178°, findet sich neben Cumaron, dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, in der Fraktion von 176—182° im Steinkohlenteer, sowie in dem durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Kondensationsprodukten. Es polymerisiert sich beim Stehen, Erhitzen oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure zu Indenharz, aus dem zum Teil durch Destillation Inden wiedergewonnen werden kann, während ein anderer Teil der Polymerisationsprodukte sich so umsetzt, daß einerseits sich zwei Moleküle des um 2 Atome reicherem Hydriindens, auf der anderen Seite eines um 4 Atome Härmeren Kondensationsproduktes des schwer schmelzbaren Truxens bilden, entsprechend dem Schema:



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

Ähnliche Vorgänge wie bei der Steinkohlenpechbildung, dürften sich vielleicht auch in vielen Fällen bei der Steinkohlenbildung abgespielt haben. Interessant ist in dieser Richtung deshalb auch die Tatsache, daß das Steinkohlenpech, das gewiß aus anfangs einfacheren molekularen Bestandteilen des Teers sich bildete, bei der trockenen Destillation wieder teilweise einfachere Verbindungen lieferte. Behrens (Dingl. Journ. 208, 371) hat gefunden, daß bei der Destillation von Steinkohlenpech u. a. auch Benzol und Naphtalin überdestillieren.

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

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

Wir müssen deshalb, wie bereits gesagt, in der Steinkohle sowohl stets fest gewesene Verkohlungsprodukte der pflanzlichen und tierischen Urmaterialien der verschiedensten Art, als auch Produkte der Polymerisation und Kondensation der durch Druckdestillation zunächst gebildeten Körper (ähn-

lich wie in den Asphaltgesteinen) annehmen<sup>24)</sup>. Den Asphaltgesteinen kann man die organische Bitumen-substanz jedoch fast stets durch Lösungsmittel wie Benzol und Schwefelkohlenstoff größtenteils oder völlig entziehen, während die Steinkohle sich bisher gegen die meisten Lösungsmittel ziemlich resistent verhielt<sup>25)</sup>. Doch hat in letzterer Zeit H o d u r e k mit grünem Anthracenöl (Österr. Chem.-Ztg. 7, 368 [1904]) aus Steinkohle unter Druck Extraktlösungen erhalten, welche auf Zusatz von Benzin einen reichen braunen Niederschlag gaben, und B a k e r erhielt durch Extraktion von amerikanischen Steinkohlen mit Pyridin in der Wärme braunrote Lösungen mit grüner Fluoreszenz, welche über 6% lösliche Bestandteile aus der Steinkohle enthielten (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 20, 159 [1900/01]).

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

Allein auch (sizilianischer) Asphalt gibt mit Pyridin eine braunrote Lösung.

Nun noch einige Worte über die schwarze Farbe der Steinkohle. Daß in derselben kein elementarer Kohlenstoff enthalten ist, ist schon lange erwiesen. Siehe die diesbezüglichen Ausführungen in den zitierten Werken von F e r d. F i s c h e r und M u c k. Daß die schwarze Farbe auch von C-, H-, und O-haltigen Verbindungen herrühren könnte, darauf hat zuerst L u z i hingewiesen (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, 1896). Die Pyrographitsäure oder das Pyrographitoxyd von der Zusammensetzung  $C_{44}H_6O_6$ , das durch Erhitzen der Graphitsäure entsteht, hat, obgleich es doch eine Wasserstoff und relativ viel Sauerstoff enthaltende Verbindung ist, vollkommen das Aussehen von gewöhnlichem, amorphem (elementarem) Kohlenstoff. L u z i hat auch weiter darauf hingewiesen, daß solche schwarze organische Kohlenstoffverbindungen auch in der Kohle enthalten sind, und ich schließe mich L u z i s Anschauungen vollständig an. Allein solche schwarze C-, H- und O-haltige Körper sind gewiß in allen sogenannten Pechen enthalten. Extrahiert man z. B. ganz schwarzglänzendes Stearinpech vollständig mit Äther, um ihm Fette und Fettderivate zu entziehen, und dann mit Benzol in der Wärme, so erhält man ganz klare, schwarz gefärbte Extraktlösungen, welche beim Verdampfen des Benzols glänzend schwarze

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

<sup>25)</sup> Die Polymerisationsprodukte bekannter Körper sind fast stets gegen Lösungsmittel viel resistenter als die monomolekularen Bestandteile; so ist nach A. K r o n s t e i n (Berl. Berichte 35, 4152 [1902]) ein von ihm dargestelltes Polycylopentadien in allen Lösungsmitteln unlöslich, ebenso ein von ihm beobachtetes Polymerisationsprodukt aus Zimtsäureäthylester.

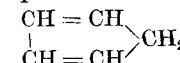
feste Rückstände geben<sup>26)</sup>. Die Elementaranalyse solcher aus zwei verschiedenen Pechen erhaltenen benzolischer, tiefschwarzer Extrakte nach dem Eindampfen ergab:

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

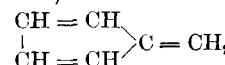
Der Rest voraussichtlich Sauerstoff.

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

Es galt bisher als Regel, daß Kohlenwasserstoffe ungefärbt seien, doch hat jüngst J. T h i e l e (Berl. Berichte 33, 666—673 [1900]) aus dem Kohlenwasserstoff Cyklopentadien:



durch Kondensation mit verschiedenen Agentien Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche außerordentlich intensiv „orange- bis blutrot“ gefärbt sind, die T h i e l e deshalb von einem hypothetischen (noch nicht dargestellten) Kohlenwasserstoff, Fulven



ableitet. (Siehe auch H. K a u f m a n n: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. A h r e n s che Sammlung chemischer Vorträge.)

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

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

1. Braunkohle und Steinkohle sind durchaus zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden.

2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses, noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen.

3. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt.

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

4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse, und mitunter größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt.

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

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

## Über den Alkoholgehalt des Brotes.

Von Dr. phil. OTTO POHL.

(Eingeg. d. 2. 3. 1906.)

Es ist bekannt, daß sich bei der Teiggärung des Brotes nicht unbedeutende Mengen Alkohol bilden. Der Alkohol entsteht hier nach denselben biologischen Gesetzen, welche bei der Fabrikation des Spiritus industriell benutzt werden.

Bei der Entstehung des Alkohols im Brote wird ein Teil der im Mehl enthaltenen Stärke unter dem Einflusse der Hefe in Maltose und diese durch Wasseraufnahme zum Teil in Glukose übergeführt. Letztere beiden Zuckerarten werden dann durch die Hefepilze — nach neueren Forschungen<sup>1)</sup> können auch Bakterien dabei beteiligt sein — in Alkohol und Kohlensäure gespalten.

Bei dem Backprozeß entweicht naturgemäß der größte Teil des entstandenen Alkohols. Graham hat die Menge, des bei dem Brotbacken in die Luft gehenden Alkohols allein für London auf 1 362 900 l berechnet.

Wenig aufgeklärt ist noch die Frage, ob und wie viel Alkohol nach dem Backen im Brote zurückbleibt. Man findet in einigen Werken über Nahrungs- und Genußmittel Angaben über den Alkoholgehalt des Brotes, die sich auf Untersuchungen beziehen, welche T. h. B. a. l. a. s<sup>2)</sup> an englischem Brote vornahm.

B. a. l. a. s destillierte das Brot unter Paraffinzusatz und berechnete aus dem spez. Gew. des rektifizierten Destillats den Alkoholgehalt und fand auf diese Weise in 6 Brotsorten einen Alkoholgehalt von 0,2—0,4% im frischen Brote.

Diese Angabe ist dann bisher unkontrolliert in die Literatur übergegangen. So haben K. ö. n. i. g<sup>3)</sup> und M. u. s. p. r. a. t. t.<sup>4)</sup> diese Resultate angeführt. Auch R. u. b. n. e. r<sup>5)</sup> scheint sich auf die Untersuchungen von B. a. l. a. s zu beziehen.

B. a. l. a. s keine Mitteilung darüber macht, ob und auf welche Weise von ihm der Alkohol als solcher im Brote identifiziert wurde, so scheint es, als habe er sich damit begnügt, den Alkoholgehalt nur aus dem spez. Gew. seines Destillats zu berechnen. Ein etwaiger Nachweis durch die Jodformreaktion kann hier nicht in Betracht kommen, da auch andere Körper, wie Aceton, Aldehyd usw. diese Reaktion geben. Sowohl der intensive Geruch, wie die saure Reaktion des Destillats ließen die Anwesenheit anderer Substanzen, wenn auch nur in geringen Mengen, vermuten.

Herr Geh. Hofrat S. c. h. o. t. t. e. l. i. u. s stellte mir daher die Aufgabe, genauere Untersuchungen über den Alkohol im Brote anzustellen, und ich gebe im nachstehenden den Gang der Untersuchungen und deren Ergebnis wieder.

Zunächst bereitete die Wahl eines geeigneten Destillationsgefäßes einige Schwierigkeiten, da Glaskolben wenig geeignet sind, um größere Mengen Brotes zu destillieren. Ich nahm daher einen gut schließenden P. a. p. i. n. s. c. h. e. n. Dampftopf zu Hilfe, dessen Dampfshahn ich aus dem Deckel herausnahm und an dessen Stelle eine Kugelröhre einsetzte, welche dann mit einem L. i. e. b. g. s. c. h. e. n. Kühler verbunden wurde. Aus diesem Apparate, der 8 l faßte, ließen sich in einer Operation bequem 1 1/2 kg Brot destillieren. Zu diesem Zwecke wurden 2 l Wasser in den Topf gegeben und hierzu 990 g des zu untersuchenden Brotes, das vorher in kleine Würfel geschnitten war. Ein beträchtlicher Teil des Wassers wurde von dem Brote aufgesogen, es blieb aber immer noch so viel übrig, um ein Anhängen und Anbrennen des Brotes am Boden des Gefäßes zu vermeiden. Der Topf wurde alsdann fest verschraubt und dann erhitzt. Während der Destillation mußte die Flamme stets reguliert werden, weil sonst leicht ein Überschäumen in die Vorlage eintritt. Es wurde ca. 1/2 l überdestilliert und das Destillat in einer mit dem Kühler fest verbundenen Saugflasche aufgefangen. Das Destillat, welches einen intensiven Geruch nach frischem Brote besaß und sauer reagierte, verbrauchte zur Neutralisation 1,15 ccm Normalkalilauge. In vorliegendem Versuche waren zu 4419 g Brot 4 Destillationen notwendig.

Die aus den 4 Destillationen vereinigten Destillate, ca. 2 l, wurden dann mit Kochsalz gesättigt. Hierauf wurde aus einem mit H. e. m. p. e. l. s. c. h. e. n. Aufsatze versehenen Glaskolben zunächst ca. 1 l überdestilliert.

Dieses Destillat wurde dann wieder mit Kochsalz gesättigt und davon die Hälfte überdestilliert usw., bis schließlich ca. 120 ccm aufgefangen wurden. Diese 120 ccm wurden dann mit Chlorcalcium gesättigt und destilliert. Die übergehenden ersten

<sup>1)</sup> Ar. d. Hygiene 49, 62 (1904); F. L. e. v. y., Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot.

<sup>2)</sup> D. i. n. g. l. Journ. 209, 399.

<sup>3)</sup> Dr. J. K. ö. n. i. g., Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel II, 865.

<sup>4)</sup> M. u. s. p. r. a. t. t. Chemie II, 218.

<sup>5)</sup> R. u. b. n. e. r., Hygiene 568.