

## Die Kohlenstoffverbindungen des Magmas.

Von Dr. HELLMERS.

Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 23. Februar 1928.)

Die Kohlenstoffverbindungen des Magmas erregen besonderes Interesse vor den übrigen, weil der Kohlenstoff der Kohlen- und Erdöllagerstätten, wie überhaupt der des gesamten organischen Lebens der Erde, irgendwie dem Magma entstammen muß. Dabei steht außerhalb jeder Diskussion, daß der Kohlenstoff der Kohlenlagerstätten dem Magma direkt entstammt; er hat sicher den Umweg über die Pflanze gemacht. Dagegen liegt die Bildung der Erdöllagerstätten<sup>1)</sup> nicht ganz so klar zutage; und seit Moissan ist die Hypothese ihrer Entstehung aus den Carbenen der Schwermetalle niemals gänzlich wieder verschwunden.

Die Zusammensetzung der magnetischen Kohlenstoffverbindungen steht mit der des Magmas in engem Zusammenhang. Das Magma ist bekanntlich eine gasdurchtränkte Silicatschmelze, deren Gehalt an Sauerstoff nicht ausreicht, um alle ihre Verbindungen bis zur höchsten Oxydationsstufe zu oxydieren. Voll oxydiert sind von den wichtigeren Elementen Magnesium, Calcium, Aluminium, Natrium, Kalium und Silicium, teilweise Eisen und Kohlenstoff. In jeder Analyse eines Eruptivgesteins findet sich ja schon mehr oder weniger Eisenoxydul, und ausnahmsweise tritt auch schon unoxydiertes metallisches Eisen auf, wie das Beispiel der Eisenbasalte zeigt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kohlenstoff. Auch elementarer Kohlenstoff, der dann als Graphit oder Diamant auftritt, ist primär in Eruptivgesteinen äußerst selten. Wichtiger sind seine gasförmigen Verbindungen. Die Art dieser Gase hat man auf zwei Wegen festgestellt; man hat den Gasgehalt schon verfestigter Eruptivgesteine analysiert, und man hat die Gasaushauchungen tätiger Vulkane direkt aufgefangen.

Die Analysen der Gase schon verfestigter Eruptivgesteine (Tab. 1) zeigen ein starkes Vorherrschen von

Tabelle 1.

	Mittelwerte der Gesteinsgasanalysen von Chamberlin <sup>2)</sup> .				
	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Granite . . . . .	1,45	0,22	0,05	1,36	0,09
Diorite und Gabbros .	2,31	0,13	0,07	2,09	0,11
Porphyre . . . . .	0,32	0,06	0,04	0,38	0,04
Diabase und Basalte .	3,96	0,44	0,12	2,54	0,11
Recente Laven . . . . .	0,41	0,07	0,01	0,06	0,02
Präkambrische Gesteine	2,76	0,23	0,06	2,12	0,12
Tertiäre Gesteine . . . . .	1,20	0,13	0,05	0,53	0,07 <sup>3)</sup>

Kohlendioxyd und, was für unser Thema weniger in Frage kommt, von Wasserstoff. Aber auch die niedere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, Kohlenmonoxyd, tritt in nennenswerter Menge auf. Von Kohlenwasserstoffen findet sich nur Methan, andere sind nicht vorhanden. Zugleich zeigen die Analysen, daß der Gesamtgasgehalt der Gesteine stark schwankt. Der Gasgehalt der basischen Gesteine ist im allgemeinen größer als der der sauren, wobei aber das Verhältnis der Menge der einzelnen Gase zueinander sich nur in geringem Umfang ändert. Auch die Zusammensetzung der Gase der Sedimentgesteine ist der der Eruptivgesteine ähnlich. Eine auffallende Tatsache ist, daß der Gasgehalt der Gesteine

<sup>1)</sup> Vgl. O. L. Loew, „Organische Stoffe der Urzeit“, Ztschr. angew. Chem. 40, 51 [1927].

<sup>2)</sup> Die drei Analysentabellen sind „F. v. Wolff, Der Vulkanismus“, entnommen.

<sup>3)</sup> Die Zahlen geben Kubikzentimeter Gas aus 1 kg Gestein an.

mit ihrem geologischen Alter wächst. Durch die Verwitterung kann nur ihr Gehalt an Kohlendioxyd steigen; für das Anwachsen der übrigen Gasmengen macht v. Wolff die Gasemanationen beim Zerfall radioaktiver Elemente verantwortlich.

Interessant ist dann bei den Analysen von Brun (Tab. 2) der Vergleich zwischen den primären und

Tabelle 2.

Analysen der Gase recenter Laven von Brun.

	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
Atna. Primäre							
Exhalation . . . . .	81,08	9,6	1,21	3,01	2,4	—	2,65
Atna. Sekundäre							
Exhalation . . . . .	58,75	—	—	—	1,75	—	39,5
Haleakala. Primäre							
Exhalation . . . . .	55,6	10,5	3,0	3,7	15,5	11,8	—
Haleakala. Sekund.							
Exhalation . . . . .	43,8	—	—	—	29,8	—	24,4 <sup>a)</sup>

sekundären Exhalationen recenter Laven vom Atna und von Hawaii. Auch hier zeigen wieder die primären Exhalationen ein Defizit an Sauerstoff. Bei den sekundären ist durch Zutritt von Sauerstoff Kohlenmonoxyd und Methan zu Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd oxydiert. In der Analyse von Haleakala deutet die größere Stickstoffmenge der sekundären Exhalation auf eine Herkunft des Sauerstoffs aus der Luft hin.

Die Fumarolenanalysen (Tab. 3) weisen schon freien Sauerstoff auf, der, wie die hohen Werte für Stickstoff

Tabelle 3.

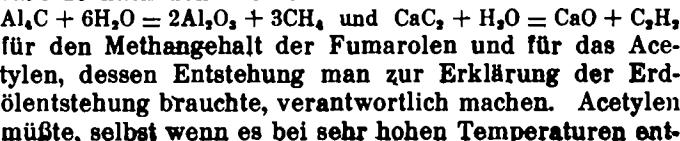
Gasanalysen von Fumarolen von Brun.

	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Santorin. Temp.							
über 1000° . . . . .	0,25	—	0,28	14,7	64,36	—	20,41
Mont Pele.							
Temp. 400° . . . . .	15,83	1,60	5,46	8,12	54,94	—	13,67
Papandajan.							
Temp. 192° . . . . .	16,8	—	—	—	31,4	46,7	5,0%

zeigen, aus der Luft stammt. Zugleich wächst bei fallender Temperatur Kohlendioxyd, während Kohlenmonoxyd und Methan verschwinden.

Zur Erklärung des Gasgehalts der Gesteine müssen wir die Reaktionen, die sich im Magma abspielen können, heranziehen. Dabei muß besonders berücksichtigt werden, daß wir in einer verhältnismäßig kieseläurerreichen Silicatschmelze bei Temperaturen, die zwischen 800 und 1500° schwanken können, arbeiten müssen.

Im Erdinnern, im Eisen-Nickelkern, ist der Kohlenstoff vermutlich als Carbid vorhanden, soweit bei den dortigen Temperatur- und Druckverhältnissen von chemischen Verbindungen noch die Rede sein kann. Eisen-carbid kommt ja in Meteoreisen auch als Mineral, als Cohenit, vor. In der Silicatschale dagegen sind Carbide nicht mehr existenzfähig und auch noch niemals nachgewiesen. Man kann daher auch die Schwermetallcarbide nach den Formeln:



stehen sollte, nach den Untersuchungen von Wartenberg und Nernst bei den Temperaturen des Magmas wieder in seine Bestandteile zerfallen. Auch Methan würde, angenommen, daß es sich aus Schwermetallcarbiden gebildet hätte, bei den Temperaturen, die für seine Entstehung angenommen werden müßten, vollständig dissoziiert sein. Nach der Formel:  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , sind bei  $300^\circ$  96,90, bei  $600^\circ$  31,68, bei  $700^\circ$  11,07, bei  $800^\circ$  4,41 und bei  $1200^\circ$  1,0%  $\text{CH}_4$  noch undissoziiert vorhanden. Das Methan ist vielmehr als Reaktionsprodukt folgender Vorgänge anzusehen:



Bei höherer Temperatur spielt sich zunächst der zweite Vorgang ab, der bei weiterer Abkühlung dann von dem durch die erste Formel ausgedrückten abgelöst wird. Methan tritt also erst in einer späteren Phase auf. Bei der Entstehung aus Carbiden müßte es dagegen hauptsächlich in den heißesten Gasen zu finden sein.

Die Bildung von Kohlenmonoxyd erfolgt wohl in der Hauptsache nach der Formel:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . Die Reaktion verläuft bei magmatischen Temperaturen ziemlich weit nach rechts, so daß sich bei  $950^\circ$  1,5% CO, und 98,5%  $\text{CO}_2$ , bei  $1000^\circ$  0,7% CO, und 99,3%  $\text{CO}_2$  und bei  $1500^\circ$  0,34% CO, und 99,66%  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht befinden. Daneben kommen auch die Reaktionen zwischen Kohle und Wasserdampf in Betracht. Der Wasserdampf wirkt, ebenso wie das Kohlendioxyd, im Magma oxydierend. Die Reaktionen verlaufen nach den Formeln:  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ , und  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2$ . Durch Lang wurde das Gleichgewicht bei  $1000^\circ$ , gemessen in Atmosphärenpartialdrucken, bei 0,012  $\text{CO}_2$ , 0,296 CO, 0,303  $\text{H}_2$ , und 0,031  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden. Im Gleichgewicht der ersten Formel ist bei  $600^\circ$  fast nur noch CO, vorhanden. Die Dissoziation von  $\text{CO}_2$  ist unter magmatischen Verhältnissen so gering, daß sie bei der Erklärung der Entstehung der Fumarolengase vernachlässigt werden kann.

Im folgenden möchte ich für das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in Eruptivgesteinen noch einige Beispiele anführen, die ich selbst untersuchen konnte. Von Herrn Dr. Potonié erhielt ich einen Basalt, der stark mit Bitumen imprägniert war. Ebenfalls enthielt das von ihm durchbrochene Steinsalzlager (er stammte aus dem Werra-Kaligebiet) beträchtliche Mengen Bitumen. Beim Erhitzen des Basalts war bei  $230^\circ$  das gesamte Bitumen abdestilliert und verkohlt. Da der Basalt erst bei ungefähr  $800^\circ$  zu schmelzen beginnt, kann das Bitumen nicht aus ihm stammen. Die einfache Erklärung des Zusammenhangs zwischen Basalt und Bitumen ist in diesem Falle wohl die, daß unter dem Salz bituminöse oder kohlehaltige Schichten vorhanden sind,

aus denen dann durch den Basalt das Bitumen abdestilliert wurde. Nach der Abkühlung wurde dann auch der Basalt imprägniert. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem Asphaltvorkommen, das ich in der Nähe von Birkenfeld fand. In einem Porphyrit findet sich hier ein schmaler Gang einer asphaltähnlichen Substanz, die bei  $185^\circ$  schon dünnflüssig ist und zwischen  $300$  und  $350^\circ$  verkohlt. Unter dem Mikroskop ließ sich feststellen, daß der Asphalt in einer Zerrüttungszone des Porphyrits lag und dessen einzelne Bruchstücke miteinander verklebt. In diesem Falle liegt es nahe, für die Herkunft des Asphalts die dort das Rotliegende unterlagernden Schichten des Carbons verantwortlich zu machen. Von Herrn Dr. Schröder<sup>4)</sup> erhielt ich dann eine Druse aus einem Schwarzwaldgranit, die neben anderen Mineralien Kalkspat und Bitumenspuren, die z. T. von Eisenrahm überzogen waren, enthielt. Beim Erhitzen, das unter dem Heizmikroskop ausgeführt wurde, rundeten sich schon bei  $100^\circ$  die Kanten der Substanz ab. Bei  $140^\circ$  war die gesamte Substanz zu einer dünnflüssigen Schmelze geschmolzen. Bei  $300^\circ$  war die Schmelze z. T. abdestilliert und der Rest verkohlt. Diese Tatsachen sprechen auch hier dagegen, daß sich das Bitumen bei der Abkühlung des Granits gewissermaßen als Drusenmineral mit abgeschieden haben soll. Einen Fingerzeig für die Herkunft des Bitumens gibt das Vorkommen von kleinen Mineralsplitterchen in ihm. Es muß also schon in einem ziemlich dickflüssigen Zustand in die Druse gelangt sein, und zwar bei einer Temperatur von ungefähr  $120^\circ$ . Dem widerspricht auch Schröders Beobachtung, daß das Bitumen teilweise mit Eisenrahm überzogen war, nicht, da Eisenrahm bis zu Temperaturen von  $80^\circ$  herab sich bilden kann. In allen drei Beispielen ist also das Bitumen nachweislich als solches in das Eruptivgestein nachträglich hineingelangt und nicht etwa in ihm durch Polymerisation entstanden. Auch in der Literatur findet sich nirgends der einwandfreie Nachweis für eine Entstehung von Erdöllagern direkt aus dem Magma. Wie schon oben auseinandergesetzt wurde, liegt die Hauptschwierigkeit für die Ableitung des Erdöls von den Kohlenwasserstoffen des Magmas darin, daß bei der Erstarrung der Eruptivgesteine, die tiefstens um  $800^\circ$  herum erfolgt, alle Kohlenwasserstoffe noch vollständig dissoziiert sind mit Ausnahme des Methans. Auch dieses ist noch größtenteils zerfallen. Erst nach einer großen Lücke treten dann bei  $350^\circ$  die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe der Bitumina auf. Ein Zusammenhang beider ist also äußerst unwahrscheinlich. [A. 32.]

<sup>4)</sup> E. Schröder, Über ein Vorkommen von Drusenmineralien in einem Granit des nördlichen Schwarzwaldes (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont. 1925, A. Nr. 9, S. 269).

## Versammlungsberichte.

### Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Wintersemester 1927/28 fanden drei Sitzungen mit vier Vorträgen statt. Die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins deutscher Chemiker wurden eingeladen.

21. November 1927.

A. von Antropoff: „Die Existenz von drei Typen der binären Verbindungen, erläutert an den Carbiden.“

Die binären chemischen Verbindungen werden gewöhnlich in zwei Klassen — in polare und unpolare Verbindungen — eingeteilt. Die polaren und die meisten unpolaren Verbindungen entstehen dadurch, daß die Valenzelektronen von zwei

Atomen sich zu einer stabilen Schale vereinigen. Gehört dabei die entstandene stabile Schale ganz dem einen Atom bzw. dem Anion an, so ist die Verbindung polar, gehört sie beiden Atomen in gleicher Weise an, so ist sie unpolär. Im kristallinen Zustand bilden die polaren Verbindungen Ionengitter, die unpolaren Verbindungen dagegen Molekulgitter. Gemeinsam ist diesen zwei Typen von Verbindungen und den Übergängen zwischen ihnen, daß ihre Zusammensetzung von der Zahl der Valenzelektronen der neutralen Atome abhängt. Man kann sie daher mit einem Namen, z. B. als Valenzverbindungen, bezeichnen. Es gibt aber noch einen dritten Typus von Verbindungen. In diesem behält jedes Atom im extremsten Fall seine Elektronenhülle für sich. Für die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist die Zahl der Valenzelektronen gleichgültig. Die Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, können