

Für das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht wurde die arithmetische Summe der CO_2 - und CS_2 -Werte genommen. Das entspricht nicht genau dem theoretischen Zerfall, der bei der Gesamtumsetzung für das vorhandene Kohlenoxysulfid in Frage kommt, genügt aber als Vergleichswert, wenn man die anderen Ungenauigkeiten in Betracht zieht, die teilweise erheblich größere Fehler verursachen. Die Kurve für den Zerfall in Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff liegt etwas unterhalb der von Stock errechneten. Das röhrt wohl zum großen Teil daher, weil ein geringerer Druck beim Gesamtzerfall des Kohlenoxysulfids mehr den Zerfall in Kohlenoxyd begünstigt und daher die Werte für das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht entsprechend dem relativ hohen Prozentsatz der Einzelkomponenten am meisten beeinflußt werden.

Zum Schluß sei noch eine Frage aufgeworfen, die für die praktische Auswertung der Versuchsergebnisse von Interesse sein kann. Bringt man bei höherer Temperatur Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammen, so bilden sich je nach der prozentualen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches verschiedene Endprodukte. Ist in dem Ausgangsgemisch ein Überschuß an Wasser vorhanden, so wird neben dem immer auftretenden Schwefelwasserstoff hauptsächlich Kohlensäure gebildet; ist ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff im Ausgangsgas vorhanden, so bildet sich vorzugsweise Kohlenoxysulfid.

An Hand der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten sind die Einzelwerte für 800° annähernd berechnet worden. Der Zerfall des Schwefelwasserstoffs wurde dabei nicht berücksichtigt, da er auf das Gesamtbild fast ohne Einfluß ist, und nur die Berechnung unnötig erschwert worden wäre.

Tabelle VII.

Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf bei 800° C.

Ausgangsgas in %		Endgas in %					
H_2O	CS_2	H_2O	CS_2	H_2S	CO	CO_2	
90	10	70,2	0,0003	19,8	0,2	—	9,8
80	20	41,8	0,0055	38,2	1,0	0,8	18,2
70	30	17,6	0,07	52,4	4,0	3,5	22,4
60	40	4,4	0,87	55,6	11,9	10,7	16,5
50	50	0,8	7,0	49,2	19,5	17,3	6,2
40	60	0,19	21,8	39,8	19,3	17,2	1,65
20	80	0,02	60,2	20,0	10,5	9,3	0,18

Neues zur Entstehung von Kohle und Erdöl.

Von R. Potonié und C. Wicher,

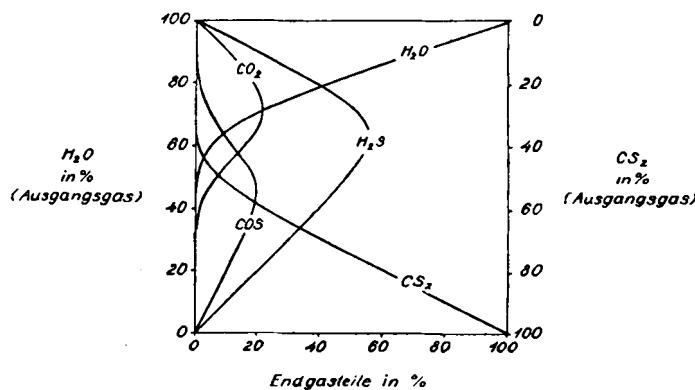
Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

In seinem Werk „Die Entstehung von Kohle und Erdöl“¹⁾ entwirft Stadnikoff ein geschlossenes Bild der Vorgänge, die er bei der Bildung der verschiedenen Kohlenarten und des Erdöls annehmen möchte. Stadnikoff erreicht eine einheitliche Darstellung insbesondere dadurch, daß er einseitig die Ligninabstammung der Kohle voraussetzt. Lassen wir einige seiner Ansichten folgen:

Die Fälle, in welchen Cellulose in Braunkohlen gefunden wurde, können die Theorie der Ligninabstammung der Kohle nicht erschüttern. Die erhalten gebliebene Cellulose ist nunmehr fixiert.

Beachtenswert ist folgender Gedanke: Die Anwesenheit von Stickstoff unter den Bestandteilen der Huminsäuren wollen einige Autoren durch die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Beimengungen in den Präparaten erklären; man kann aber auch annehmen, den aus dem Lignin entstandenen Huminsäuren seien andere Huminsäuren beigemengt, die sich bei der Kondensation der Zuckerarten mit Aminosäuren gebildet haben. Die Eiweißstoffe bilden einen winzigen Prozentsatz der

In der Tabelle sind die errechneten Einzelwerte bei verschiedener Zusammensetzung des insgesamt 100% betragenden Wasserdampf-Schwefelkohlenstoff-Ausgangsgemisches eingetragen. Die Werte können natürlich auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen, da es außerordentlich schwer ist, sämtliche auftretenden Gleichgewichte zahlenmäßig einzeln zu erfassen, geben aber auch so in dem daraus gezeichneten Diagramm einen Überblick über die Bildung der verschiedenen Einzelprodukte.



Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Umsetzung von Wasserdampf mit Schwefelkohlenstoff zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd studiert worden.

Um übersichtliche Verhältnisse für die experimentelle Durchführung zu bekommen, wurde von den zwei Gegenreaktionen ausgegangen, und zwar wurde sowohl die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlensäure, wie auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxysulfid untersucht, die beide als Teilreaktionen aufzufassen sind.

Die Untersuchungen sind als Gleichgewichtsmessungen durchgeführt. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Nachtrag.

Nach Drucklegung der vorliegenden Arbeit erscheint im „Gas- u. Wasserfach“ 75, 765ff., 787ff. [1932] ein Aufsatz über die gleiche Reaktion von Karl Bunte und Friedrich Lorenz, der sich jedoch nicht mit Gleichgewichtsmessungen befaßt. Beide Arbeiten ergänzen sich, ohne sich gegenseitig in ihrem Wert zu schmälern. [A. 79.]

trockenen Substanz der Pflanzen und können nicht als Material für große Anhäufungen von Huminsäuren dienen.

Die Untersuchungen von McKenzie-Taylor geben nach St. die Möglichkeit, die Fusitbildung (d. h. die Bildung holzkohleähnlicher Substanz) durch bakterielle Verkohlung der Holzsubstanz bei niedrigen Temperaturen zu erklären, und machen die Annahme der Geologen, daß die Ursache der Fusitbildung nur in Waldbränden zu suchen sei²⁾, überflüssig.

Der Versuch, die Entstehung des Durits und Vitrits (d. h. der Mattstreifen und der Glanzstreifen der Kohlen) durch die Verschiedenheit des Ausgangsmaterials zu erklären, stößt nach St. im wesentlichen auf folgende Einwände: 1. Eine weitgehende Veränderung in der Zusammensetzung des pflanzlichen Ausgangsmaterials konnte nur bei zugleich häufiger und krasser Veränderung der klimatischen Bedingungen erfolgen, was gewiß nicht so häufig geschehen ist, wie es nach den zahllosen Durit- und Vitritschichten der Streifenkohlen erfolgt sein müßte. 2. Auch wenn ein solcher häufiger Vegetationswechsel möglich gewesen wäre, würden die Streifenkohlen

²⁾ Die Waldbrandtheorie wird nicht von allen Geologen als die einzige Erklärung für die Entstehung des Fusits angesehen; sie ist allerdings die einfachste und auf Grund eingehender Beobachtung rezenter Vorgänge die bisher am besten begründete.

mit ihrer starken Differenzierung der einzelnen Lagen unter den Bedingungen der sumpfigen Zersetzung pflanzlicher Überreste nicht entstanden sein können.

Soweit St. es braucht dem nur entgegengehalten zu werden, daß jeder Torf stärker und weniger stark umgewandelte Bestandteile enthält. Auch gibt es geschichtete Torfe, deren Schichtung nicht vom Klima abhängt.

Nach St. müssen wir in erster Linie auf eine einheitliche Entstehungstheorie für alle Arten fossiler Kohlen verzichten. *Donath* habe deshalb mit Recht behauptet, die Braunkohlen seien aus anderem Material entstanden als die Steinkohlen und könnten deswegen unter keinen Umständen sich in Steinkohlen verwandeln. Diese Ansicht läßt sich aber (auch nach St.) nicht auf solche Kohlenarten, wie z. B. die des Moskauer Beckens, anwenden, die aus demselben organischen Material wie auch die antraktischen Steinkohlen entstanden sind. Außer Druck und Temperatur, die als physikalisch beschleunigende Agenzien der Vorgänge der Steinkohlenbildung wirksam waren, müssen wir die Möglichkeit der Beschleunigung der Prozesse durch chemische Katalysatoren anerkennen. Weiter kann nach St. die katalytische Einwirkung von Oxydationsprodukten ungesättigter Fettsäuren auf den Polymerisationsprozeß dieser Säuren nicht bezweifelt werden. Die Untersuchungen von *McKenzie-Taylor* sollen gezeigt haben, daß schon die Veränderung der Reaktion des Mediums, in dem die Zersetzung des pflanzlichen Materials vor sich geht, den Verlauf dieser Vorgänge nach ganz anderer Richtung umstellt. Eine Ansicht, die jetzt auch von *Berl* vertreten und experimentell untersucht wird.

Während St. eine beschleunigende Wirkung der physikalischen und chemischen Faktoren auf die Prozesse der Steinkohlenbildung annimmt, verzichtet er auf die Destillationstheorie, da fast alle uns bekannten fossilen Kohlen eine Mischung von Substanzen darstellen, die keine Spuren einer Wirkung hoher Temperaturen tragen. Wo indessen hohe Temperatur tatsächlich eingewirkt habe, fänden wir typischen Koks (Naturkoks), aber keine Steinkohlen. Der in den Steinkohlen eingeschlossene Fusit müsse, falls er doch durch Brandverkohlung von Holz entstanden sei, von auswärts hineingetragen worden sein, da die unmittelbar angrenzenden Vitrite und Durite keine Beeinflussung durch hohe Temperatur zeigten. Die Temperatur habe in den Ansammlungen organischen Materials niemals so hohe Grade (250 bis 300°) erreicht, daß Destillationsprozesse ohne Luftzutritt beginnen könnten. Einzelne Weichbraunkohlenflöze waren unter dem Einfluß der gebirgsbildenden Prozesse der Wirkung erhöhten Druckes ausgesetzt; dieser führte zu einer gewissen Temperatursteigerung, die eine Zersetzung der Huminsäuren unter Kohlensäureausscheidung bedingte. Dieser exothermische Prozeß trug seinerseits zur Temperaturerhöhung des Flözes bei und begünstigte folglich eine raschere Zersetzung der noch unverändert gebliebenen Huminsäuren³⁾. Der Zersetzungssprozeß der Huminsäuren wurde also durch sich selbst beschleunigt, was zu einer bedeutenden Temperaturerhöhung im Flöze führte. Im Endresultat verwandelten sich die Huminsäuren restlos in Humuskohlen, die Harze polymerisierten sich bis zum Verlust der Schmelzbarkeit und Lösungsfähigkeit, während Wachse sich in hochmolekulare

³⁾ Hierin läge vielleicht eine Erklärung für das Vorkommen der eogenen Humantrakte vom oberen Singingis, Sumatra, wenn man neben dem Gebirgsdruck besonders die Temperaturen beachtet, denen der Torf in den Tropen von vornherein mehr als anderswo ausgesetzt ist. (Siehe: *A. Heine u. R. Potonié*, Geol. Rdsch. XXIII, Heft 3/4 [1932].

Kohlenwasserstoffe verwandelten. So haben sich nach St. Humussteinkohlenflöze gebildet.

Erwähnt sei noch folgender eigenartige Gedanke: Die Syneresis eines stark entwässerten und im plastischen Zustande befindlichen Torflagers wird zur Entstehung zweier kolloidalen Schichten führen. In einer von diesen wird das Sapropeleitmaterial vorherrschen; diese Schicht wird später den Vitrit ergeben. In der anderen Schicht wird das Humusmaterial dominieren; sie wird sich in Durit verwandeln. — Nach petrographischen Studien ist demgegenüber der breitstreifige Vitrit einwandfrei als aus Holz hervorgegangen erkannt worden, gewisse ganz schmale Mikrovitritstreifen dagegen aus Blättern und dergleichen.

Zur Entstehung des Erdöls bringt St. ebenfalls einige neue Gesichtspunkte: Die Hydrierung der Zersetzungssprodukte pflanzlichen Materials kann bei relativ mäßigen Temperaturen eine Substanzmischung geben, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften dem Erdöl sehr nahe steht. Die Muttersubstanz aller Erdöle bildeten Fette. Sie bildeten in einer Reihe von Fällen große Ansammlungen ohne Beimengung irgendwelchen anderen Materials organischen Ursprungs, während in anderen Fällen diesen Ansammlungen humusartiges Material beigemengt wurde. St. kommt zu der Schlussfolgerung, daß in den Wasserbecken früherer geologischer Zeitabschnitte 1. Ansammlungen fettreicher Algen, d. h. Sapropeleitablagerungen, und 2. Anhäufungen von Humus zusammen mit Sapropeleitmaterial erfolgten. Entstanden solche Ansammlungen in einem Süßwasserbecken oder in einem Becken mit schwach salzigem Wasser, so verwandelten sie sich in Bogheadkohlen oder aber in Kohlen gemischten Ursprungs (Vitrikohlen?). Bei der Ansammlung dieser Materialien in Salzwasserbecken dagegen gingen die Veränderungen der organischen Substanzen nach einer anderen Richtung und führten zur Entstehung primärer Erdöle. Nach St. blieb ohne Zweifel die Umwandlung des gemischten Saprohumopels am Boden eines Salzwasserbeckens im Stadium der Bildung des primären Erdöls, d. h. also einer dicken, harzähnlichen Masse von hoher Viscosität und hohem spezifischem Gewicht. Das so zwischen den Sedimentgesteinen angesammelte primäre Erdöl soll so lange unverändert geblieben sein, bis es mit den Gasen in Berührung kam, die in der Erdtiefe bei Einwirkung von Wasser auf die glühende Lösung der Carbide im Ferromangan entstanden waren. Der in diesen Gasen enthaltene Wasserstoff soll zusammen mit Kohlenoxyd die Bestandteile des primären Erdöls angegriffen haben, wobei Wasserstoff die ungesättigten Verbindungen hydriert und Kohlenoxyd die Sauerstoffverbindungen reduziert hat.

Die optische Aktivität der Erdöle soll nur durch die Beteiligung pflanzlicher Organismen (höherer Pflanzen) erklärt werden können, nicht durch die Anwesenheit von Cholesterin oder seiner Umwandlungsprodukte. Die zu den Bestandteilen der tierischen Organismen gehörenden optisch aktiven Substanzen stellen hauptsächlich Eiweißstoffe dar, die leicht zerstört werden und geologische Zeitperioden nicht überdauern können, während die optisch aktiven Substanzen der höheren Pflanzen aus verschiedenen Protobitumenarten (Harzen, Terpenkohlenwasserstoffen, Alkoholen u. a.) bestehen, die bei der Zersetzung der pflanzlichen Organismen leicht in Bitumina übergehen.

Nachtrag.

Zu dem Bericht über den 12. Kongreß für industrielle Chemie auf Seite 759 ist nachzutragen, daß der Hauptvortrag in Gruppe VI, „Wirtschaftliche Organisation“, von Prof. Dr. H. Großmann, Berlin, gehalten wurde, und zwar über das Thema „Wirtschaftschemie in Forschung und Unterricht“.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Keine Kürzung von Pensionen wegen Verschlechterung der Wirtschaftslage. Der allgemeine Abbau führte dazu, auch Pensionen zu kürzen. Die Gerichte stellten sich dazu verschieden. Grundlage für die Urteile war die Lehre von der Geschäftsgrundlage (sog. clausula rebus sic stantibus); danach sind „A us n a h m e n von dem im Interesse der Rechtsicherheit aufrechthaltenden G r u n d s a t z d e r W a h r u n g d e r V e r t r ä g e dann zugelassen, wenn es sich um derart außergewöhnliche Verhältnisse handelt, daß die Ver-

tragserfüllung dem, was bei Vertragsabschluß vernünftigerweise beabsichtigt war, nicht mehr entspricht und ein Zwang zur Erfüllung Treu und Glauben zuwiderlaufen würde“. Das Reichsarbeitsgericht hat sich nun in einer ganz grundlegenden Entscheidung (RAG. 168/32 in Jurist. Wochenschrift 1932, S. 3219) gegen eine Kürzung ausgesprochen. Zugrunde lag der Fall, daß am 1. 8. 1929 bei Beendigung des Arbeitsverhältnisses ein Ruhegehalt von 300,— RM. auf Lebenszeit versprochen worden war. Das Reichsarbeitsgericht führt dazu aus: Die Recht-