

exakten Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in Wasser aufgefunden waren, ging er systematisch an die Prüfung des Verhaltens der Kohlensäure zu anderen Bestandteilen des Wassers. Mit seinem Namen sind daher die Bezeichnungen freie Kohlensäure, freie aggressive Kohlensäure, zugehörige Kohlensäure, Überschußkohlensäure, rostschutzverhindernde Kohlensäure und kalkangreifende Kohlensäure verbunden.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Verhalten der Kohlensäure im Wasser stehen die Fragen der Enteisung und Entmanganung. Seine Untersuchungen über die Eisenlösung sauerstofffreier natürlicher Wässer zeigten, daß es Korrosionen von Eisen in Wasser geben kann, bei denen elektrochemische Vorgänge keine Rolle spielen. Eng verbunden mit diesen Untersuchungen sind die Beobachtungen über Wiedervereisung im Rohrnetz, für die er neben biologischen Vorgängen in erster Linie den Mangel an Sauerstoff erkannte. Seine ersten grundlegenden Arbeiten über die Entmanganung von Trinkwasser gaben die Handhabe zur technisch-wirtschaftlichen Durchführung von Entmanganungsanlagen.

Zwangsläufig folgte aus der Beschäftigung mit diesen Fragen die Erkenntnis der Notwendigkeit des Sauerstoffs bei der Bildung von Schutzschichten im kalten Wasser. Zahlreiche einschlägige Arbeiten lassen erkennen, wie vielseitig die Einwirkungen des Sauerstoffs auf der einen Seite und die der Kohlensäure auf der anderen Seite sind. Die häufig beobachteten Korrosionen in Wasserleitungsrohren veranlaßten ihn, sich mit der Frage der Entsäuerung, d. h. der Beseitigung der angreifenden Kohlensäure, zu befassen. Dieses volkswirtschaftlich wichtige Gebiet hat fast bis zum Tode seine Arbeitskraft erfordert, und wir verdanken ihr besonders die nähere Kenntnis der magnesiumhaltigen Entsäuerungsmaterialien. Alle diese Arbeiten sind in zahlreichen Aufsätzen beschrieben²⁴⁾.

²⁴⁾ Tillmans u. Heublein, Versuche zur Theorie der Entmanganung v. Grundwasser, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **27**, 253 [1914].

Bestimmung von Kohlensäure im Trinkwasser, ebenda **33**, 289 [1917].

Kohlensäure im Wasser, ebenda **20**, 617 [1910].

Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer, Gesundheitsing. **1912**, S. 669.

Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Alkalien und Phenol, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **24**, 429 [1912].

Bestimmung von Chlor in natürl. Wässern, Chemiker-Ztg. **37**, 901 [1913].

Nicht zuletzt müssen seine Werke über Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung und über die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser genannt werden²⁵⁾.

Merres. [A. 22.]

Tillmans u. Hirsch, Korrosion des Eisens, Wasser u. Gas **71**, 1245 [1928].

Hirsch u. Häffner, Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entmanganung von Trinkwasser, ebenda **70**, 25—30 [1927].

Hirsch u. Grohmann, dasselbe, ebenda **71**, 481 [1928].

Hirsch u. Schilling, Schutzschichtbildung durch kaltes Leitungswasser in eisernen Rohren, ebenda **72**, 49 u. 78 [1929].

Hirsch u. Weintraud, Korrosion von Eisen unter Wasserleitungswasser, ebenda **70**, 845, 877, 898, 919 [1927].

u. Klarmann, Eisenlösung sauerstofffreier natürlicher Wässer, diese Ztschr. **36**, 94, 103, 111, 113 [1923].

u. Mildner, Mangan im Wasser, Gasbeleuchtung **1914**, Nr. 21—23.

u. Splittgerber, Kali-Abwasserfrage, Wasser u. Gas **1912/13**, S. 313.

u. Sutthoff, Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser, Anal. Chem. **50**, 473 [1911].

Tillmans, Die Abwässer-Kläranlage in Frankfurt a. M. und die diesbezüglich der Abwasserreinigung, Beseitigung und Verwertung der Rückstände gemachten Erfahrungen, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **14**, 121 [1907].

Über die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure im Wasser, Gasbeleuchtung **1913**, S. 348.

Die Entmanganung von Trinkwasser, ebenda **1914**, S. 676.

Prüfung und Beurteilung des Trinkwassers auf aggressives Verhalten gegen Hochbehälter und Leitungsrohre, Chemiker-Ztg. **39**, 815 [1915].

Über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **38**, 1 [1919].

Über die aggressive Kohlensäure und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Wasseruntersuchung, ebenda **32**, 98 [1921].

Chlorgas bei der Abwasserreinigung, Gesundheitsing. **1922**, S. 255.

Derzeitiger Stand der Abwasserfrage, diese Ztschr. **37**, 427 [1924].

Neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Trinkwasserversorgung, ebenda **40**, 1533 [1927].

Über die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wasser, Z. Unters. Lebensmittel **58**, 33 [1929].

Bedeutung der chemischen Wasseruntersuchung, ebenda **62**, 51 [1931].

²⁵⁾ Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl., Halle 1932, Verlag Wilhelm Knapp.

Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung, ebenda, 1912.

Uhlfelden u. Tillmans, Die Frankfurter Kläranlage, Mitteil. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung **10**, 211 [1908].

Beiträge zur Frage der Entstehung der Kohlen (Auszug¹⁾).

Von Prof. Dr. E. TERRES, Edeleanu Comp., Ltd., New York City, USA.

Unter Mitarbeit von

(Eingeg. 6. Februar 1935.)

A. KRÜGER, E. LEIBNITZ, M. NUSS, I. SCHERMAN, K. SCHMIDT, K. SCHULTZE, W. STECK, L. SÜMEGI.

Bisher wurden die fossilen Brennstoffe allgemein als ein mehr oder weniger fortgeschrittenes Inkohlungsprodukt der Cellulose angesehen, wobei ein genetischer Zusammenhang aller Brennstofftypen vom Holz bis zum Anthrazit vorausgesetzt wurde. In diesen anscheinend festgefügtten Bau schlug die Lignintheorie von Franz Fischer und Hans Schrader eine entscheidende Bresche. Aber schon vor ihnen waren Donath und seine Mitarbeiter für die Steinkohlenbildung von der Cellulose Theorie abgerückt; einen

genetischen Zusammenhang zwischen Torf und Braunkohle einerseits und Steinkohle andererseits erkannten sie nicht an. Sie schlossen aus ihren Untersuchungen, daß das Urmaterial der Braunkohlen ligninhaltig, das der Steinkohlen ligninfrei oder doch sehr ligninarm war, dagegen sicher Proteinstoffe enthielt; infolgedessen konnte aus Braunkohle bei noch so langer Inkohlung niemals Steinkohle entstehen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sprechen mit einigen wesentlichen Einschränkungen für die Ansichten Donaths. Unsere Auffassung besagt kurz gefaßt, daß das Urmaterial der Kohlen nicht einheitlich aus Cellulose und Lignin, den Hauptbestandteilen der Pflanzensubstanz, bestand, sondern daß zu einem wesentlichen Teil, insbesondere bei bituminösen Kohlen, eiweißartiges Material zu-

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft“ zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 13 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellungen bis zum 6. April 1935 zum Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Bestellschein im Anzeigenteil.

gegen gewesen sein muß, und daß der biologische Primärprozeß bestimmend ist für die Entstehung von Steinkohle, Braunkohle oder Öl.

Auf indirektem Wege konnte nachgewiesen werden, daß die stickstoffhaltige Muttersubstanz der Kohlen und insbesondere des Bitumens eiweißartiger Natur sein müsse. Da der Stickstoffgehalt der Pflanzen bei weitem nicht ausreicht, den Stickstoffgehalt der Kohlen zu erklären, muß noch eine stickstoffreichere Substanz im Urmaterial der Kohlen vorhanden gewesen sein. Um Einblick in die Vorgänge der Kohlebildung zu gewinnen, studierten wir die Vorgänge bei der Ver torfung und die Entstehung von Faulschlamm aus eiweißhaltigem Material im Laboratorium; dabei wurde der biologische Primärprozeß mit berücksichtigt.

Bei der bakteriellen Zersetzung von Sphagnum (unter Wasser in Glasballons mit Gärverschluß bei 20—25°) waren im Laufe eines Jahres pro 1000 g rund 162 l Gas (40% CO₂, 58,5% CH₄, 1,5% N₂) gebildet worden. Die Ligninmenge war praktisch unverändert geblieben; die Cellulose war z. T. in organische Säuren übergegangen, und mit wachsender Acidität waren die Gärprozesse zum Stillstand gekommen. Diese Torfsubstanz wurde der Druckerhitzung unterworfen (20—24 h, 280—300°) und unter weiterer Zersetzung und Abspaltung von Gasen (358 l: 46% CO₂, 20% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 29% CH₄, C₂H₆, 4% H₂) in eine braunkohlenähnliche Masse umgewandelt, die bei der Extraktion mit Lösungsmitteln 35,2% zähes schwarzes bitumenähnliches Öl lieferte. Der auffallend hohe Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes rührt offenbar aus der Eiweißsubstanz der Gärungsmikroorganismen her. Die Autoklavenflüssigkeit war schwach alkalisch. Das Bitumen hat sich aller Voraussicht nach gebildet einmal aus der Substanz der Mikroorganismen, dann bei der Druckzersetzung aus der Cellulose und drittens zu einem wesentlichen Teil aus den durch die Druckerhitzung zersetzten organischen Säuren, die sich beim Gärprozeß gebildet hatten; zum Teil schließlich durch Kondensation dieser Säuren mit den Eiweißabbauprodukten des Protoplasmas der Mikroorganismen. Wichtig ist ferner, daß es nicht gelungen ist, durch den Inkohlungsprozeß des Torfschlammes ein anderes Produkt als Braunkohle zu erhalten, wenn durch Anwesenheit von genügend Wasser eine Verkohlung vermieden wurde.

Mit eiweißhaltigem Material (Bierhefe, Hühnereiweiß) ging der Fäulnisprozeß viel lebhafter vor sich; in der Hauptsache wurde Kohlensäure entwickelt; die Methangärung trat ganz zurück. Auch hier führt die Gärung zur Bildung organischer Säuren. Bei der Druckerhitzung der Gärflüssigkeit (200—300°) trat weitere Zersetzung ein, bei der Kohlensäure, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff abgespalten wurden; gleichzeitig entstand ein dickflüssiges Öl, das eine gewisse Ähnlichkeit mit dem aus der künstlichen Braunkohle erhaltenen Extrakt aufwies.

Daß ein solches Öl schon unterhalb 200° in wenigen Stunden aus dem Faulschlamm entsteht, weist darauf hin, daß es durchaus nicht der Annahme außerordentlicher Bedingungen für die Entstehung von Öl aus Faulschlamm in der Natur bedarf.

Bei der Druckdestillation des Öls nach Engler wurde ein leichtflüssiges Destillat erhalten, das vorzugsweise aus dem sauerstoffhaltigen Teil des Rohöls entstanden war; der Rückstand, eine zähe asphaltartige Masse, zeigte viel Ähnlichkeit mit Bitumen.

Anschließend an diese Laboratoriumsversuche wurden natürliche Sumpfschlämme auf ihre Zusammensetzung untersucht. Bei Süßwasserschlämmen findet man entsprechend der Beteiligung höherer Pflanzen hohen Gehalt an Huminsäuren und Lignin, bei Seeschlick entsprechend

dem Vorherrschen von Plankton viel Cellulose, wenig Lignin und Huminsäuren; in allen Fällen viel Eiweiß und Bitumen, ein Beweis, daß die Bildung sapropelitischen Materials eine große Rolle spielt.

Einen gewissen Einblick in den Mechanismus der Reaktionen, die sich bei der Bildung von Sumpfschlämmen unter anaeroben Bedingungen abspielen, gewähren die folgenden Gärversuche an Lignin, Cellulose und Eiweiß, teils einzeln, teils in Mischung, mit virulenten Bakterienkulturen aus Sumpf- und Faulschlämmen.

Cellulose wird vollkommen aufgezehrt; der Abbau von Eiweiß verläuft entsprechend, nur daß hier der entstandene Schlamm stark stickstoffhaltig ist. Lignin wird auch bei reichlicher Stickstoffnahrung nicht angegriffen. Im Gemisch mit Cellulose wird nur diese völlig abgebaut; neben Kohlensäure, Methan und Wasserstoff bilden sich Säuren, darunter Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure. Diese Abbauprodukte, in Form eines strukturlosen orangefarbenen Schlammes, enthalten das Lignin unverändert und faulen nun langsam weiter. Im Gemisch mit Eiweiß wird ebenfalls zunächst dieses angegriffen und rasch und vollständig zerstört. Hier zeigt sich aber die auffällige Tatsache, daß das Lignin seine Methoxylgruppen verliert, ohne sonst bedeutende Veränderungen zu zeigen. Diese Tatsache bietet eine gute Erklärung für das Fehlen von Methoxylgruppen in Steinkohlen.

Bei Versuchen von streng aerobem Charakter können solche Abbaureaktionen bei Cellulose und Eiweiß wohl kaum durchgeführt werden; es bildet sich sehr schnell eine dichte Schicht von luftliebenden Pilzen, die für die darunter liegenden Schichten den Sauerstoffzutritt völlig abriegelt, so daß der anaerobe Abbau einsetzt. Lignin bildet unter der Einwirkung aerober Pilze Huminsäuren.

Weiterhin wurden die Sumpfschlämme, über deren Zusammensetzung oben berichtet ist, durch Druckerhitzung mit Wasser der Inkohlung unterworfen. Die erhaltenen Produkte zeigen durchgehend viele Eigenschaften der natürlichen Steinkohlen: Fehlen der Reaktion gegen Salpetersäure und Alkali; mit Benzol-Alkohol extrahierbares Bitumen, das nicht den Charakter von Harz und Wachs hat; Stickstoffgehalte durchweg über 1,5%, von dem der größere Teil in den Bitumina gebunden ist; backende und blähende Eigenschaften des Bitumens bei der Tiegelverkohlung. Fehlen in den Schlämmen größere Mengen Abbauprodukte der Zellwandbestandteile, so entstehen hochviscose Öle mit hohem Asphaltgehalt.

Um schließlich Aufschluß zu bekommen, ob das eiweißhaltige Ausgangsmaterial unserer Auffassung entsprechend vorzugsweise in Bitumen umgewandelt wird, nahmen wir unsere früheren Extraktionsversuche wieder auf.

Durch monatelanges Behandeln ein und derselben Kohle mit Lösungsmitteln (Benzol, Pyridin, Tetralin, Chinolin) war eine fast vollständige Trennung der Bitumina von den Restkohlen erfolgt; vorzugsweise war die stickstoffhaltige Substanz in Lösung gegangen. Die Restkohle stellt also wohl tatsächlich ein im wesentlichen aus Lignin entstandenes Inkohlungsprodukt dar. Überraschend ist die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes, und da auch eine geringe Aufhellung der Farbe eingetreten ist, und die untersuchten Restkohlen einen deutlichen braunen Strich zeigen, scheint die Annahme nicht ganz abwegig, daß diese Restkohlen mehr Verwandtschaft mit einer älteren Braunkohle haben als mit einer Steinkohle.

Zusammenfassung.

Auf Grund unserer Untersuchungen an Sumpfschlämmen kommen wir zu folgender Auffassung über die Entstehung der Kohlen. Wir betrachten den biologischen Zersetzungsprozeß als primär. Erst durch ihn entstehen

die Stoffe, die über den Inkohlungsprozeß zu fossilen Brennstoffen führen. Diese Primärprodukte sind in der Hauptsache organische Säuren, entstanden durch saure Gärungen aus Cellulose und eiweißhaltigen Materialien bis zu einem maximalen p_H . Auch aus Lignin entstehen Säuren, wahrscheinlich schon durch bakterielle Einwirkung, sicher aber im Laufe der Inkohlung.

Die Cellulose wird nicht immer quantitativ zerstört, sondern maßgebend für das Endresultat sind die gleichzeitig anwesenden Ausgangsstoffe und die Bedingungen, unter denen sich der biologische Primärprozeß vollzieht, wobei die Mikroorganismen selbst die wesentliche Menge des eiweißartigen Anteiles des Ausgangsmaterials liefern.

Daß tatsächlich die Inkohlung organischen Materials über die Bildung organischer Säuren führt, zeigen Untersuchungen an Stein- und Braunkohlen, aus denen sich große Mengen von Säuren extrahieren ließen.

Während Braunkohlen das Restprodukt einer weitgehend aeroben Zersetzung einer Hochwaldvegetation darstellen, wobei Cellulose und Eiweiß durch Pilze und oxydative Reaktionen fast völlig zerstört und Lignin in Huminsäuren umgewandelt wurde, vollzog sich die Bildung der Steinkohlen in der Hauptsache unter anaeroben Bedingungen. Durch die Tätigkeit der Mikroorganismen bildeten sich dabei große Mengen Protoplasma, so daß immer Bedingungen geschaffen wurden, unter denen sich mehr oder weniger große Mengen stickstoffhaltigen Saprofels ansammeln konnten.

Der Unterschied zwischen Braunkohlen und Steinkohlen liegt also nicht in einer grundsätzlichen Verschiedenheit des Ausgangsmaterials, sondern in dem verschiedenen primären Zersetzungsprozeß, da bei der Braunkohle die Möglichkeit einer Bildung erheblicher Mengen sapropelischen Materials nicht gegeben war. [A. 16.]

Die heutigen Preise wissenschaftlicher Bücher und Zeitschriften in Deutschland.

Von H. DEGENER, Berlin.

(Eingeg. 18. Februar 1935.)

Die Klagen, daß die deutschen Verleger für wissenschaftliche Literatur zu hohe Preise fordern, wollen nicht verstummen; es werden immer noch die Vorkriegspreise zum Vergleich herangezogen, obwohl seit 1913 sämtliche die Preise bestimmenden Posten beträchtlich gestiegen sind, die Absatzverhältnisse sich sehr verschlechtert haben und die Auflagen meist geringer festgesetzt werden müssen.

Daß die Verkaufspreise heute meistens — durchaus nicht immer — höher sind als vor dem Kriege, stimmt, ist aber bedingt durch die im folgenden dargelegten Umstände.

Die Preise hängen ab von:

- a) Umfang;
- b) technischen Gestehungskosten (Satz, Druck, Klischees, Papier, Einband);
- c) Honoraren;
- d) Unkosten (Propaganda, öffentliche Abgaben und Lasten, Mieten, Porti, Personal), d. h. den sogenannten speziellen und Generalunkosten;
- e) Auflagehöhen;
- f) Rabatten.

a) Umfang.

Der Umfang entspricht im wesentlichen der Intensität der wissenschaftlichen und technischen Forschungsarbeit und der dementsprechenden literarischen Produktion. Verantwortlich für Diktion und Veröffentlichung sind zunächst Autor oder Redakteur. Die Verleger sind an sich ziemlich zurückhaltend geworden und treten heute kaum noch dafür ein, daß Bücher, große Sammelwerke und Zeitschriften weitschweifig abgefaßt oder aufgebläht oder doubliert werden, wenn es auch früher in Ausnahmefällen geschehen sein mag. Sogar bei ganz groß auf möglichste Vollständigkeit angelegten Werken, wie sie z. T. überhaupt nur einmal in der Welt bestehen (Beilstein, Handbuch der org. Chemie, oder Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie) und für die z. T. große Beihilfen geopfert werden, hat man sich seitens der Herausgeber auch zu Beschränkungen entschlossen, ohne natürlich die Grundlagen des Wertes dieser Werke aufgeben zu können.

Vergleicht man den Umfang deutscher Arbeiten mit englischen, französischen usw., so darf man nicht schematisch verfahren, sondern muß u. a. unbedingt berücksichtigen, daß das gleiche z. B. in Englisch oder Französisch auf ungefähr 15% bis 20% weniger Raum ausgedrückt wird als in Deutsch.

Wie stark schon im Vorjahr die Verleger und Herausgeber aufzulässige Kürzung des Umfangs (und Höhe der Preise) mit Rücksicht auf die Käufer und Abonnenten gedrückt haben, beweisen Rückgang in Umfang und Preis zahlreicher wissenschaftlicher Archive und Zeitschriften im Jahre 1934. Sie haben seit Jahren den im bekannten „Abkommen von Münster“ zwischen Hochschulverband, Bibliothekaren und Verlegern (Sommer 1933) festgelegten Standpunkt vertreten, daß die Redakteure eine strenge Auswahl treffen, die Autoren sich kurz fassen, Dissertationen nur in Ausnahmefällen in Büchern und Zeitschriften zum Abdruck kommen und Doppelveröffentlichungen unterbleiben. Diese Richtlinien sind erst kürzlich wieder bestätigt worden. Man kann an Hand konkreter Unterlagen den im Jahre 1934 nur durch Preisrückgang infolge von Kürzungen entstandenen Rückgang an Umsatz auf 2000000,— RM. schätzen. Das mußten die Verleger natürlich auf sich nehmen, soweit die Kürzungen geboten waren, und es soll auch an diesen Richtlinien rücksichtslos festgehalten werden. Sie dürfen aber nicht gewissermaßen Selbstzweck werden und übers Ziel hinausschießen. Sie haben auch Folgen, die gerade in der jetzigen Zeit unerwünscht sein können; denn es standen infolge dieses Rückgangs den Verlegern (bzw. dem graphischen Gewerbe) für Herstellung und Honorare rund 1500000,— RM. weniger zur Verfügung, und bei den Verlegern wurden die Unkostenetats bei gleichgebliebenen Personal- und Sachkosten um rd. 500000,— RM. und deren Verhältnis zum Gesamtumsatz verschlechtert, was sich auf die verbliebene Produktion ungünstig auswirken muß.

Und nicht nur der Umfang, sondern auch Ausstattung und Reichhaltigkeit an Abbildungen und Tafeln deutscher Werke und Zeitschriften sind zwecks Verminderung der Preise bescheidener geworden, trotz aller oftmals entgegenstehender Wünsche seitens der Autoren und Käufer. Es ist Tatsache, daß die Preise bei Büchern und Zeitschriften dem Rückgang an Umfang und Aufwendungen entsprechend zurückgegangen sind; dagegen hat eine Verbilligung pro Druckbogen bisher nur in Ausnahmefällen und aus besonderen Gründen erreicht werden können.

Schuld daran sind vor allem

b) die technischen Gestehungskosten,

die noch nicht genügend zurückgegangen sind. Sie liegen außerhalb der Macht der Verleger, deren Versuche, sie zu drücken, bei dem gewiß nicht auf Rosen gebetteten graphischen Gewerbe sogar zur Gründung von Abwehr-Notgemeinschaften geführt haben.