

# Ueber den natürlichen Verkohlungsprozess

von

**Dr. A. Baltzer.**

---

Unter den freiwilligen Zersetzungsprozessen organischer Substanzen ist der natürliche Kohlenbildungsprozess für die Geologie besonders wichtig.

Schwierigkeiten der Untersuchung. Der näheren chemischen Verfolgung desselben stellen sich indessen bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Steht uns doch, wenn wir ihn künstlich synthetisch nachahmen wollten, zunächst jener wichtige Faktor geologisch-chemischer Prozesse, die Zeit, nicht zu Gebote, die während unbegrenzter Zeiträume wirkende Energie kleiner chemischer Anziehungen unter eigenthümlichen Bedingungen, und andererseits scheint es schwer, wo nicht unmöglich, die die Kohlen constituirenden Verbindungen analytisch zu trennen.

Unter solchen Umständen mag es gerechtfertigt erscheinen eine Hypothese über die Constitution der Kohlen, als Vermoderungsrückstände betrachtet, aufzustellen, welche im Wesentlichen darauf hinausläuft die Vorstellung von dieser Constitution in Uebereinstimmung zu bringen mit den modernen Anschauungen der organischen Chemie.

Vermoderungsprodukte und Vermoderungsrückstände. Der chemische Prozess, den wir natürliche Verkohlung oder kohlige Vermoderung nennen, lässt sich nach zweierlei Richtungen betrachten, nämlich mit Rücksicht auf die Vermoderungsprodukte und auf die Vermoderungsrückstände (Kohlen).

### Vermoderungsprodukte.

Mittel zur Untersuchung der Vermoderungsprodukte. Ueber diese geben Aufschluss die Grubengase, die in den frisch geförderten Kohlen absorbirten Gase, die nachträgliche Veränderung der Kohlen an der Luft (in gewissem Sinne die Fortsetzung des im Innern der Erde vor sich gegangenen Verkohlungsprozesses), endlich künstliche Versuche mit Holz, welches man in einer Sauerstoffatmosphäre absperrte.

Grubengase. Die Grubengase sind beim Umwandlungsprozess der vegetabilischen Substanz entstandene wirkliche Vermoderungsprodukte. Sie enthalten bis 98 % Methylwasserstoff, ferner Aethylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff. Sie brechen entweder aus den Kohlen selbst oder aus Spalten des Nebengesteins hervor, kommen aber auch entfernt von den Kohlen, (zu denen sie aber immer in genetischer Beziehung stehen), z. B. in Steinsalzbergwerken vor.

Von den Kohlen absorbirte Gase. Was die in den Kohlen absorbirten Gase anlangt, so sind sie gleichfalls als Produkte des natürlichen Verkohlungsprozesses zu betrachten. Nach neuerlichen Untersuchungen von Meyer<sup>1)</sup> gaben 100 gr. Kohle 17—59 cubic. Gase, er fand darin  $\text{CO}_2$ , O, N,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Aethylwasserstoff) und wahrscheinlich  $\text{C}_4\text{H}_8$  (Butylen). Wie viel vom Stickstoffgehalt auf Rechnung der vegetabilischen Substanz kommt und wieviel von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft herrührt, bleibt dahingestellt.

Holz in einer Sauerstoffatmosphäre. Schon Saussure beobachtete, dass Eichenspäne, unter Sauerstoff

---

<sup>1)</sup> Centralblatt 1872.

abgesperrt, denselben in ein gleiches Volumen Kohlensäure verwandeln, was Liebig für feuchtes und einige Zeit der Luft ausgesetztes Holz bestätigte. Ob der Kohlenstoff der Cellulose zuerst angegriffen wird, darüber gibt eine Beobachtung von Wiesner Aufschluss, welcher fand dass das erste Stadium der Vermoderung von Holz in einem Grauerwerden besteht, wobei die Intercellularsubstanz verschwindet und nahezu reine Cellulose zurückbleibt. Feuchte Braunkohlen absorbiren an der Luft Sauerstoff und entwickeln Kohlensäure (Richters).

Theorie von Liebig über den Oxydationsprozess des Holzes. Liebig hat auf Grund seiner Analysen von vermodertem Holz und seiner Versuche mit Holz in einer Sauerstoffatmosphäre gefolgert, dass zuerst der Wasserstoff des Holzes oxydirt werde, während der mit ihm verbundene Hydratwassersauerstoff mit Kohlenstoff des Holzes zu Kohlensäure zusammentrete. Mit Berücksichtigung, dass beim Umwandlungsprozess von Holz in Kohle Methylwasserstoff entsteht, berechnet er, dass Cannelkohle sich als Holzfasern betrachten lässt, weniger 3 Moleküle  $\text{CH}_4$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$  und 9  $\text{CO}_2$ . Braunkohle von Laubach ist Eichenholz weniger 2  $\text{H}_2\text{O}$  und 3  $\text{CO}_2$ . Nach Fleck kann man sich die Braunkohle von Stechau entstanden denken aus Kiefernholz durch Austritt von 24 % C und 36 %  $\text{H}_2\text{O}$ , die Steinkohle von Zwickau durch Austritt von 28 % C und 42 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Rolle des Luftabschlusses bei der Kohlenbildung. Bischof machte gegenüber den Versuchen mit Holz in Sauerstoff darauf aufmerksam, dass die Kohlenbildung doch wesentlich bei Luftabschluss (wenn auch mehr oder weniger vollständig) vor sich gegangen sein müsse und bestreitet, dass der atmosphärische Sauerstoff

absolut nothwendig zur Verkohlung sei. Dieser Abschluss wurde durch Wasser bewirkt, wenn die Kohlen sich in flachen Meeresbassins oder an seichten Küsten oder auf dem Festland in Mooren bildeten. Luftabschluss trat ferner ein, wenn pflanzlicher Detritus durch sandige, thonige u. dgl. Sedimente überlagert wurde. Bekanntlich beobachtet man in den Flötzen in der Regel solche Einlagerungen (Zwischenmittel, Letten), ja es zeigt sogar der Aschengehalt der Kohlen die Bestandtheile der Schlammwässer in denen sie entstanden sind. Mag auch der im Wasser absorbirte Sauerstoff durch Wellenschlag und Strömungen in einige Tiefe geführt werden, so zersetzen sich doch organische Substanzen z. B. Flechten um so schwieriger je tiefer sie unter Wasser liegen. Nach Hayes oxydiren sich Metalle in einiger Tiefe unter Wasser nicht mehr.

Chemischer Ausdruck für die kohlige Vermoderung und verschiedene Richtungen derselben. Die kohlige Vermoderung kann nach Bischof in 3 Richtungen erfolgen, je nachdem  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  sich bilden. In welcher dieser 3 Richtungen der Process verläuft ist von Luftzutritt, Temperatur, Druck etc. abhängig. Wenn in grosse Marine- oder Süßwasserbecken der Steinkohlenformation Massen von vegetabilischem Detritus, durch Flüsse hineingeschwemmt, dem langsamen Verkohlungsprozesse anheimfielen, so entstand Methylwasserstoff in grossen Quantitäten, wurde das Bassin durch Bodendislocationen trockengelegt, so verlief der Prozess mehr als Oxydation. Erfolgte dann wiederum eine bedeutende Senkung und Absatz von Sedimenten in beträchtlicher Mächtigkeit, so muss der weitere Umwandlungsprozess der Kohlen auch ohne äussere Sauerstoffzufuhr wenn auch nur langsam gedacht werden.

Einfluss der Temperatur. Niedere Temperatur verlangsamt jedenfalls die Kohlenbildung. Nach Lenz ist die Temperatur der tiefsten Schichten des atlantischen Oceans zwischen 49 und 57 Graden  $1,7^{\circ}\text{R}$ ; die unteren Wasserschichten haben in Regionen, wo die winterliche Lufttemperatur bis  $3^{\circ}\text{R}$  sinkt, eine constante Temperatur von 4 bis  $5^{\circ}\text{R}$ . Die Verkohlung, welche zum chemischen Genus der freiwilligen Zersetzungen organischer Substanzen gehört, wird gewiss bei solchen Temperaturen nur ausserordentlich langsam verlaufen. Zur Eiszeit z. B. kann die weitere Umwandlung nur langsam stattgefunden haben.

Einfluss des Druckes. Ob der Umwandlungsprozess trotz des Druckes oder gerade in Folge desselben leichter vor sich geht und, da die zweite Ansicht die wahrscheinliche ist, welche Druckverhältnisse die günstigsten sind, ist fraglich; das Beispiel vom Calciumcarbonat, welches bei hohem Druck unzersetzt bleibt, passt hier nicht, da bei organischen Reaktionen in zugeschmolzenen Glasröhren Gaserzeugung und chemische Umsetzung bei starkem Druck und höherer Temperatur etwas ganz gewöhnliches ist. Paraffin zerfällt bei höherem Drucke und höherer Temperatur in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und Aethylenreihe. In solchen Fällen verlaufen bei wechselnden Druck- und Temperaturverhältnissen die Prozesse oft sehr verschieden, sie können sogar reciprok werden d. h. sich umkehren.

Ein gewisser halbweicher Zustand der vom Wasser durchtränkten Massen kann als der Zersetzung günstig angesehen werden.

Weitere Umwandlung der Kohlen an der Luft. Werthvolle Aufschlüsse über die Veränderung der Kohlen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und

beim Erwärmen ergaben die analytischen Arbeiten von Richters.

Bekanntlich nehmen die Kohlen Sauerstoff aus der Luft durch Flächenanziehung auf. Schon Saussure fand, dass die Buxbaumkohle etwas über das 9fache ihres Volumens an O absorbirt. Die Kohle verhält sich überhaupt zu Gasen wie ein trockener Schwamm zu Wasser; sie saugt sie mit Begierde ein, hat sie eines bis zur Sättigung aufgenommen, so hat sie noch Absorptionsfähigkeit für andere. Der Sauerstoff wird in der Kohle unter Mitwirkung der Feuchtigkeit verdichtet, ozonisirt und fängt im activen Zustand an chemisch einzuwirken. Dabei findet Erwärmung statt. Die fein gepulverte Kohle der Pulverfabriken kann sich bis zur Entzündung erhitzen.

Richters fand nun, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Sauerstoff zunimmt bis zu  $200^{\circ}$ , wo dann die Absorption aufhört. Die Wasserstoff- und Sauerstoffmengen der Kohle verhalten sich dann wie 2:16 d. h. wie die entsprechenden Mengen im Wasser. Dabei entstehen Wasser und Kohlensäure.

In Folge der Oxydation an der Luft tritt eine Entwerthung der Kohlen ein. Sie verwittern wie man sagt. Form und Farbe ändern sich dabei, Heizwerth, Verkokungs-, Back- und Vergasungsfähigkeit verringern sich.

Da nur ein Theil des Wasserstoffs der Kohle oxydirt wird, so muss der Wasserstoff in verschiedener Bindung vorhanden sein, ein Umstand, der für die Theorie der Constitution der Kohlen von Wichtigkeit ist. Davon später.

### Vermoderungsrückstände.

Chemische Constitution der Holzsubstanz. Die Kohlen sind chemische Abkömmlinge der Cellulose, beziehungsweise der Holzsubstanz. Weder die Constitution dieser Körper, noch ihre chemische Beziehung zu einander, sind mit Sicherheit festgestellt.

Doch scheint in den verholzten Pflanzentheilen die Cellulose  $x$  ( $C_6 H_{10} O_5$ ) nicht im freien Zustand vorhanden zu sein: Aus Tannenholz liess sich durch Extraction mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ein gelbweisser Körper von der Formel  $C_{30} H_{46} O_{21}$  isoliren, der von Kupferoxydammoniak nur spurweis gelöst wurde, sich also dadurch von Cellulose wesentlich unterscheidet. Mit Salzsäure gekocht gab er Traubenzucker und Lignose  $C_{18} H_{26} O_{11}$ . Diese letztere, ebenfalls im Kupferoxydammoniak unlöslich, geht mit Salpetersäure gekocht in Cellulose und gewisse Körper der aromatischen Reihe über. Behandelt man sie mit Aetzkali, so entsteht Brenzcatechin  $C_6 H_4 (OH)_2$ . Nach diesen Reaktionen enthielt Tannenholz neben der Cellulosegruppe eine Zucker bildende und eine aromatische Gruppe, wäre also mit der Cellulose verglichen viel complicirter zusammengesetzt.

Umwandlung der Holzsubstanz (Cellulose) in Kohle. Wie verhält sich nun die Holzsubstanz zu den Kohlen? Man weiss bekanntlich nur, dass beim kohligem Vermoderungsprocesss der Kohlenstoffgehalt und der Gehalt an Asche relativ zunehmen, während Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff abnehmen. Die verschiedenen Kohlenarten vom Torf bis zum Anthracit zeigen die verschiedensten Stadien dieses Processes, aber der Sprung von einer Kohlenart zur anderen lässt sich durch keine chemische Formel und Umsetzungsgleichung überbrücken.

Neue Hypothese über die Constitution der Kohlen. Immerhin glaube ich, dass man sich, im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung, der Constitution der Kohlen durch eine wahrscheinlichere Hypothese annähern kann, die sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lässt:

1) Die Kohlen sind Gemenge complicirter Kohlenstoffverbindungen.

2) Letztere bilden eine genetische und vielleicht eine homologe Reihe.

3) Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein complicirtes. Die einzige Analogie dafür bietet die aromatische Reihe der organischen Verbindungen.

Bisherige Hypothese über die Constitution der Kohlen. Diese Sätze stehen im Widerspruch zu der gewöhnlichen Ansicht über die Kohlen. So sagt z. B. Zirkel<sup>1)</sup>: Die Steinkohle besteht vorwaltend aus Kohlenstoff, zu dem sich ein Bitumengehalt gesellt, und Richters<sup>2)</sup> meint: Der Kohlenstoff in den Steinkohlen ist in 2 chemisch verschiedenen Formen vorhanden, die Steinkohle ist, wenn man will, ein Gemeng von reinem Kohlenstoff mit noch nicht näher bekannten organischen Verbindungen, die man unter dem Namen Bitumen zusammenfasst. Diese Ansicht wird wol von den meisten Chemikern getheilt.

Zur näheren Erläuterung der obigen Sätze möge für Nichtchemiker ein kurzes Eingehen auf den Begriff der aromatischen- und Fettkörper in der organischen Chemie gestattet sein.

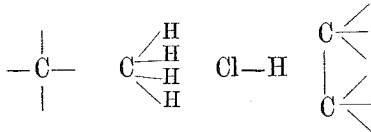
Bekanntlich versteht man unter Werthigkeit eines Elementes seine atombindende Kraft, gemessen und aus-

<sup>1)</sup> Petrographie I. pag. 361.

<sup>2)</sup> Chemisches Centralblatt 1870 pag. 245.

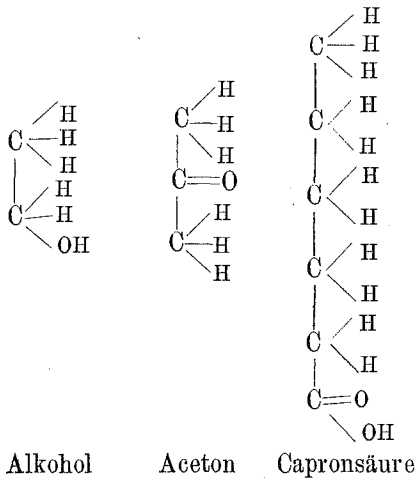


gedrückt durch die grösste Anzahl Wasserstoff- oder Chloratome, welche es an sich zu fesseln vermag. Der Kohlenstoff ist vierwerthig, weil er im Max. 4 Wasserstoffatome zu binden vermag, Chlor dagegen ist einwerthig, denn es vereinigt sich nur mit einem einzigen Wasserstoffatom.



Treten zwei Kohlenstoffatome zusammen, so binden sich dieselben, indem sich ein Werth (Valenz) des einen mit einem Werth des andern sättigt, die Gruppe C<sub>2</sub> ist dann nur noch 6-werthig. Treten mehrere Kohlenstoffatome zusammen, so sind verschiedene Bindungsweisen möglich, wonach man 2 Hauptgruppen organischer Verbindungen bildete, die der Fett- und die der aromatischen Körper.

Fettkörper: Bei ihnen sind die Kohlenstoffatome kettenförmig miteinander verbunden, jedes Atom ist mit



dem nächsten durch je eine Valenz vereinigt, die Bindung ist eine einfache, die Kette nicht geschlossen. So enthält die Capronsäure eine Kette von 6 Kohlenstoffatomen.

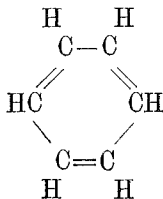
Jedes mittelständige verliert durch die Bindung an die benachbarten Atome zwei seiner Valenzen, behält also von den ursprünglichen 4 noch 2, die beiden endständigen Kohlenstoffatome behalten dagegen 3 Werthe übrig.

Die 14 freien Werthe oder Valenzen sind bei der Capronsäure durch H, O und Hydroxyl (OH) gesättigt.

Dieselbe Bindung der Kohlenstoffatome haben wir nun z. B. beim Alkohol, Aceton, überhaupt bei ganzen Reihen organischer Körper, und weil sie auch bei gewissen die Hauptbestandtheile der Fette bildenden Verbindungen vorkommt, gab man der ganzen Gruppe den Namen Fettkörper (i. e. Sinne.)

Aromatische Körper. Anders verhält es sich dagegen bei den aromatischen Körpern. Hier war man zur Erklärung der Thatsache, dass diese Körper verhältnissmässig kohlenstoffreicher, dagegen wasserstoff- und sauerstoffärmer sind, genöthigt, eine andere Gruppierung der Kohlenstoffatome anzunehmen, was zu der Hypothese der geschlossenen Kohlenstoffkette mit mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome führte.

Den einfachsten Fall bildet das Benzol  $C_6 H_6$ , in welchem Kekulé folgende Gruppierung annahm:



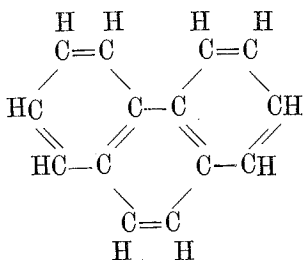
Der Ring ist hier geschlossen, die Kohlenstoffatome sind abwechselnd einfach und doppelt gebunden. Wie leicht einzusehen, erklärt letztere Annahme, warum das Benzol verhältnissmässig wasserstoffärmer ist, wie die eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthaltende Capronsäure. Der Benzolkern  $C_6$  kann nur 6 Wasserstoffatome binden, weil er nur noch 6 freie Valenzen hat.

Da nun die Kohlen sauerstoff- und wasserstoffarme Kohlenstoffverbindungen sind und das Wesen des Verkohlungsprozesses in einer fortwährenden relativen Steigerung oder Concentration des Kohlenstoffgehalts besteht, so ist klar, wo man die Analogie zu suchen hat, nämlich bei der aromatischen Reihe.

Setzen wir nun die Reihe des Benzols fort:

Benzol	$C_6$	$H_6$	92%	}	7%
Naphtalin	$C_{10}$	$H_8$	93%		
Anthracen	$C_{14}$	$H_{10}$	94%		
Chrysen	$C_{18}$	$H_{12}$			
Idrialen	$C_{22}$	$H_{14}$			5%

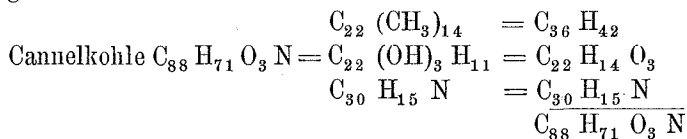
Dem Anthracen gab man als gesättigtem Kohlenwasserstoff, gestützt auf seine Umsetzungen folgende Structurformel:



Die 10 freien Valenzen sind durch Wasserstoff gesättigt.

Die Kohlen als chemische Abkömmlinge höherer Glieder der Benzolreihe betrachtet. Nur zu dem Zweck, an einem concreten Beispiel die Hypothese über die Constitution der Kohlen klar zu machen, wollen wir versuchen letztere auf die höheren Glieder der Benzolreihe zu beziehen, z. B. auch das Idrialen oder noch höhere Homologe. Es erscheint dies nicht ungereimt, weil bei der trocknen Destillation die ganze Benzolreihe wirklich entsteht.

Für die Cannelkohle berechnet sich aus der Analyse Grundmanns die Formel  $C_{88} H_{71} O_3 N$ . Fasst man diese Kohle als ein Gemeng von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auf, unter der Annahme dass der Wasserstoff derselben durch Hydroxylgruppen, Kohlenwasserstoffgruppen und Stickstoff ersetzt ist, so wäre u. a. folgende Constitution gedenkbar.



Erfordernisse einer Hypothese über die Kohlen. Zur Prüfung der Hypothese im A. fragt es sich, welche Thatsachen es denn sind, die durch eine Theorie über die Constitution der Kohlen nach dem heutigen Standpunkt der Chemie erklärt werden müssen.

1) Die Möglichkeit der Umwandlung einer Kohle in die andere z. B. von Torf in Braunkohle oder von Braunkohle in Steinkohle.

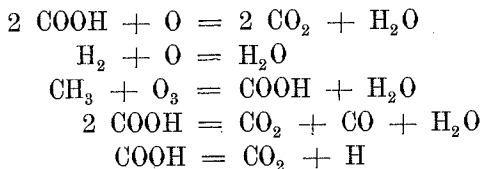
2) Der Umstand, dass nur ein Theil des Wasserstoffs der Kohlen oxydirbar ist, dass sie nach Richters Sauerstoff beim Erwärmen über eine gewisse Grenze hinaus nicht aufnehmen, obgleich sie noch Wasserstoff enthalten.

3) dass auch die Oxydation des Kohlenstoffs ihre Gränze hat (5—6% der Gesamtmenge nach Richters).

4) die zunehmende Unempfindlichkeit der Kohlen gegen Reagentien.

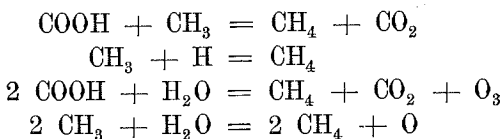
Die Entstehung der Kohlen aus vegetabilischem Detritus und die Umwandlung einer Kohle in die andere erfolgt durch Austritt von Wasser, Kohlensäure und Methylenwasserstoff, indem Wasserstoff oxydirt wird, während Carboxylgruppen, Kohlensäure und Wasser- und Kohlenwasserstoffgruppen, Methylenwasserstoff und Homologe geben:

Formeln für den Verkohlungsprozess. Die folgenden Formeln sollen diese Umwandlungsprocesse hypothetisch ausdrücken, die Kerne der aromatischen Kohlenverbindungen sind der Kürze halber weggelassen.



Alle diese Umsetzungen kommen bei aromatischen Reaktionen wirklich vor, zum Theil sehr häufig. Damit ist ihre Möglichkeit beim Kohlenbildungsprozess dargethan. Die ersten 3 Umsetzungen erfordern Zutritt der atmosphären Luft.

Die Entstehung des Sumpfgases liesse sich in folgender Weise denken:

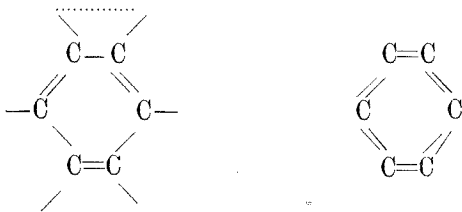


wofür freilich die Analogien fehlen. Methylbenzol und

Wasserstoff wirken nicht aufeinander ein. Vielleicht arbeitet die Natur mit eigenthümlichem Druck und Temperaturverhältnissen. Dass solche Prozesse auch reciprok verlaufen können, ist wohl nicht zu bezweifeln.

Erklärung der verschiedenen Oxydirbarkeit des Wasserstoffs und Kohlenstoffs. Der Unterschied in der Oxydirbarkeit des Wasserstoffs ist durch seine verschiedene Bindung begründet. Der Hydroxylwasserstoff d. h. der durch Vermittlung von O an C gebundene, wird weniger leicht zur Wasserbildung beitragen, wie der direct an Kohlenstoff gebundene oder in Form von Kohlenwasserstoffgruppen enthaltene. Ferner widersteht der Kohlenstoff des Kerns der Oxydation viel länger wie der Kohlenstoff, der in Form von Kohlenwasserstoffgruppen gewissermassen dem Kern nur lose angeheftet ist. Erst bei stärkerem Angriff, wie ihn z. B. die höhere Temperatur bei der trockenen Destillation bedingt, zerfällt auch der Kern.\* Die trockene Destillation ist nichts weiter als eine künstlich fortgesetzte natürliche Verkohlung bei heftigerer Einwirkung der wirksamen Agentien.

Zunehmende Unempfindlichkeit gegen Reagentien z. B. gegen Salpetersäure, Kalilauge, unterchlorigsaure Salze ist nothwendige Folge obiger Hypothese. Denken wir uns ein Benzol, dessen H zum Theil durch Hydroxyl und Carboxylgruppen substituirt ist und nehmen



wir an, diese Gruppen würden bei chemischen Reaktionen losgerissen, so verbinden sich die dadurch frei werdenden Kohlenstoffvalenzen untereinander, es entsteht ein geschlossener Kern, der schliesslich in reinen Kohlenstoff übergehen kann. Da aber jede freie Valenz einen Punkt chemischer Anziehung bildet, so muss in dem Maasse als die freien Valenzen verschwinden die Empfindlichkeit gegen Reagentien abnehmen. Wie beim Benzol ist es nun auch bei den complicirten Kernen der Kohlenverbindungen. Beispielsweise erklärt sich hierdurch, warum Braunkohle in Salpetersäure vollständig gelöst, während Steinkohle wenig und Graphit gar nicht angegriffen wird.

Gründe gegen die bisherige Hypothese. Die bisherige Hypothese betrachtet die Kohlen als Gemenge von reinem Kohlenstoff mit Bitumen. Man kam auf diese Ansicht vielleicht wegen des geringen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts der Steinkohlen, allein die höhern Glieder der Benzolreihe (vgl. obige Zusammenstellung) enthalten auch nicht mehr Wasserstoff. Wenn ferner die alte Hypothese richtig wäre, müsste man Kohlenstoff aus Kohlen durch Extraction mit den verschiedenen Lösungsmitteln erhalten können, was bisher noch Niemand gelungen ist. Der Kohlenstoff als solcher ist ein ausserordentlich indifferentes, von chemischen Agentien nicht angreifbares Element.<sup>1)</sup> So haben wir ihn nur als Diamant und annähernd als Graphit. Der Russ enthält Kohlenstoffverbindungen. Jene werden von Säuren nicht angegriffen. Es sollte demnach Braunkohle, wenn sie C als solchen

---

<sup>1)</sup> Die Reduction von Schwefelsäure durch Kohle ist eine Reaction zwischen jener und nicht Kohlenstoff als solchem, sondern Kohlenwasserstoffen oder ternären Kohlenverbindungen.

enthielte, denselben bei der Behandlung mit Säuren zurücklassen. Sie wird aber vollständig von Salpetersäure gelöst. Steinkohlen hinterlassen allerdings einen Rückstand, er wird wohl aber noch wasserstoffhaltig sein, was ich zu untersuchen gedenke.

Der Sprung von den Steinkohlen, die C als solchen nicht enthalten, zum Graphit und Diamant, die solchen enthalten, ist sehr bedeutend und selbst wenn diese Körper Endprodukte der kohligen Vermoderung sein sollten, wie es Liebig für den Diamant vermuthet, muss doch der chemische Process unter ganz eigenthümlichen räthselhaften Bedingungen vor sich gegangen sein.

Dass die Kohlen Verbindungen der aromatischen Reihe enthalten, beweisen schon ihre vielfachen Zersetzungsproducte, welche dieser Reihe angehören. Im Theer sind die meisten Glieder der Benzolreihe nachgewiesen worden, auch methylyrte Benzole. Naphtalin fand sich im Steinöl von Burmale. Phenol, Cresol entstehen gleichfalls bei der trockenen Destillation. Im Holztheer finden sich Brenzcatechin und Homologe, sowie Methyläther derselben. Ferner Anilin, Toluidin, Picolin, Leucolin. Durch Oxydation von Kohlen erhielt Schulze Mellithsäure d. h. vollständig carboxylyrtes Benzol  $C_6(COOH)_6$ . Diese sämmtlich der aromatischen Reihe angehörigen Verbindungen deuten auf noch complicirtere in den Kohlen enthaltene aromatische Körper hin.

Wenn Cellulose eine Art Alkoholderivat sein sollte, so hindert das die Annahme nicht, dass bei der Umwandlung in Kohle Uebergang in die Bindungsweise der aromatischen Körper statt findet. Analogien dafür bietet die organische Chemie. So geht, um nur ein Beispiel zu erwähnen, das bei der trockenen Destillation von Holz ent-



stehende Aceton mit  $H_2SO_4$  behandelt in das Benzolderivat Mesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  über und dieses lässt sich durch vollständige Oxydation in  $C_6H_3(COOH)_3$  Trimesinsäure überführen. Umgekehrt gehen aromatische Körper in Fettkörper über z. B. bei der trockenen Destillation etc.

**Verhältniss der kohligen Vermoderung zur trockenen Destillation.**

Wie schon oben bemerkt, schliessen sich die Prozesse der trockenen Destillation unmittelbar an die der natürlichen Verkohlung an und leiten sich aus ihnen dadurch ab, dass der eine Faktor der Einwirkung, die Temperatur, gesteigert wird.

Die Prozesse der kohligen Vermoderung verhalten sich zu denen der trockenen Destillation i. A. wie solche, wo nur die extraradikalen Atome oder Atomgruppen von der Zersetzung ergriffen werden, zu denen, wo das Radikal selbst zerstört wird; oder um Strukturvorstellungen zu gebrauchen, wie solche, wo nur die Seitenketten angegriffen werden, zu solchen, wo der Kern selbst zerfällt.

Es ist anzunehmen, dass der Faktor der hohen Temperatur bei der natürlichen Verkohlung in gewissem Grade durch die Zeit ersetzt werden könne. Daraus würde sich die Uebereinstimmung einer Reihe von in Kohlenlagern auftretenden Zersetzungsprodukten mit Produkten der trockenen Destillation erklären.

Beiden Prozessen gemeinsame Produkte. Solche sind Methylwasserstoff und seine Homologen z. B.  $(C_2H_5)H$  Aethylwasserstoff (16—23% in Zwickauerkohlen) und die kohlenstoffreichsten Glieder der Reihe im Paraffin ( $C_{20}H_{42}, C_{21}H_{44}, C_{22}H_{46}$ ). Homologe des Methylwasserstoffs sind im Petroleum enthalten. Das im Theer vorkommende Naphtalin fand sich auch im Steinöl von Bur-

male. Gemeinsam sind ferner H (kaum 1% im rohen Grubengas), Kohlensäure, Kohlenoxyd (in den brandigen Wettern). Von Olefinen kommt im Grubengas Aethylen meist zu 2—6% vor und das im Leuchtgas enthaltene Butylen fand sich absorbirt in den Zwickauer Kohlen.

Im Theer mögen sich noch Körper finden, die identisch mit gewissen bituminösen Substanzen sind z. B. mit dem sauerstoffhaltigen Elaterit, Retinit, Middletonit oder dem sauerstofffreien Scheererit, Könleinit und Ozokerit und umgekehrt würde man in den Kohlenwerken bei aufmerksamem Suchen gewiss auch Acetylen, Benzol, Aceton etc. nachweisen können.

Natürliche trockene Destillationen. Wenn man freilich glaubte es seien alle diese natürlich vorkommenden Körper durch den Verkohlungsprozess entstanden, so würde man irren. Auch die Natur hat ihre trockenen Destillationen. Solche finden statt bei Contactwirkungen und Erdbränden. So hat eruptiver, feuerflüssiger Basalt am Meissner in Hessen die Braunkohlen bis auf 8' in anthracitische Steinkohle verwandelt, welche ganz allmählig in unveränderte Braunkohle übergeht. So erzeugte eruptiver Porphyr aus Braunkohlen stängliche Cokes an den Contactstellen z. B. in der Fixsterngrube bei Altwasser in Schlesien und zu Braunau in Böhmen. Innere Erdbrände entstehen z. B. bei der heftigen Oxydation eisenkiesreicher Kohlen, so zu Waldenburg in Schlesien.

Ausgehend von der bekannten Thatsache, dass die Temperatur gegen das Erdinnere zunimmt, lässt sich in einer Tiefe von 8000 Fuss mit Wahrscheinlichkeit Siedhitze des Wassers annehmen. Dasselbst entstehende Destillationsprodukte können sich weiter oben verdichten, indem untenliegende Schichten die Retorte bilden, während das Hangende zur Vorlage wird. Das ist nun der Fall beim

Petroleum, welches doch wol aus Kohlenlagern, bituminösen Schiefern u. dgl. entstanden ist. In Canada kommen die Erdölquellen aus silurischen und devonischen, in Pennsylvanien wahrscheinlich nur aus devonischen, in Galizien aus Kreide- und Tertiärschichten, bei Hannover kömmt eine schwache Quelle aus der Trias hervor.

Hieraus geht hervor, dass das Petroleum sich zum Theil entfernt vom Orte seiner Entstehung befindet, was durch Destillationen in obigem Sinne sich erklärt. Je nach der Temperatur waren die Produkte verschieden, Paraffin z. B. bildete sich reichlicher bei niedrigeren Temperaturen.

Der kohligen Vermoderung eigenthümliche Produkte. Welche natürliche Zersetzungsprodukte dem kohligen Vermoderungsprozess allein angehören, ist nicht immer leicht zu entscheiden. Wasser, Kohlensäure und Methylwasserstoff entstehen noch jetzt in den Kohlenflötzen, weil der langsame Vermoderungsprozess stetig weiter geht. Desgleichen entstammen die Bestandtheile der Grubengase und die in den Kohlen absorbirten Gase diesem Zersetzungsprozesse.

Nimmt man (wie bisher) an, in den Kohlen sei Kohlenstoff als solcher enthalten, so erscheinen die Steinkohlenflötze als etwas grösstentheils Fertiges; Nach der oben ausgesprochenen Ansicht dagegen sind sie noch in voller Umwandlung begriffen.

Eine Fülle chemischer Prozesse, intensiv und mannigfach zugleich, findet in den Kohlen statt, Prozesse die man nicht in diesen Gebilden vermuthen würde, allein wir sind noch weit entfernt die ganze Kette der Erscheinungen vom pflanzlichen Detritus bis zur fertigen Kohle exact chemisch zu begreifen.

---