

331. C. Engler: Zur Bildung des Erdöles.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Hans Hoefler¹⁾ kommt in seiner ausgezeichneten Arbeit über das »Erdöl und seine Verwandten« aus geologischen Gründen zu dem Schluss, dass das Erdöl animalischen Ursprungs sein müsse und dass zu seiner Bildung die Thierreste früherer geologischer Epochen, insbesondere also Fische, Saurier, Korallenthiere, Tintenfische, Muscheln und andere Weichthiere beigetragen haben. Die Hypothese ist bekanntlich nicht neu, denn schon vor Jahrzehnten hat dieselbe, wie Hoefler angiebt, in Leopold v. Buch, Bertels, Fraas, K. Müller u. A., neuerdings in den meisten Geologen, welche sich mit dem Vorkommen des Bitumens bezw. Erdöles in Amerika befasst haben, wie Wrigley Whitney, Hunt u. A., ferner in Ch. Knar, Credner, Eck, Zinken, Paul, Tietze, Uhlig, Piedbeuf ihre Anhänger und Vertreter gefunden und es sind in erster Reihe die in dem marinen Leben jener Thiere in ungeheuren Massen sich entwickelnden Fettsubstanzen, welche als Rohstoffe für die Bildung des Erdöles herangezogen werden.

Was mich aber an den Schlussfolgerungen Hoefler's, der auf Grund seiner eigenen reichen Erfahrungen über die Bedingungen, unter denen das Erdöl an seinen zahlreichen Fundstätten sich vorfindet, wie Wenige unterrichtet ist, ganz besonders interessirte, war der Satz, dass auch aus geologischen Gründen — ähnlich wie dies G. Krämer schon aus chemischen Gesichtspunkten abgeleitet hatte — das Erdöl nur unter höherem Druck bei nicht allzuhoher Temperatur entstanden sein könne, denn es traf sich dieser Ausspruch zufällig mit Versuchen, die ich über die Zersetzung thierischer Fettsubstanzen unter starkem Ueberdruck durchzuführen im Begriff stand. Ich bringe meine bisherigen Versuchsergebnisse, die vielleicht schon jetzt geeignet sind, eine Lücke in der Theorie der Erdölbildung aus animalischen Resten ausfüllen zu helfen, hier in der Kürze zur Mittheilung.

Hr. Dr. Krey, Director der Fabriken der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau, Provinz Sachsen, hatte die grosse Freundlichkeit es zu gestatten, dass meine Versuche mittelst des ihm patentirten Apparates (R.-P. 37728), der die Destillation unter einem Drucke von bis zu 10 Atmosphären ermöglicht, ausgeführt wurden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

In dem Apparat wurden 492 kg braunblanker nordamerikanischer Fischthran (vom Menhaden-Fisch, *Clupea tyronn.*, an der Westküste Nordamerika's gefangen, 1—1.5 kg schwer) vom spec. Gewicht 0.930

¹⁾ Hoefler in Bolley's Technologie »Die Mineralölindustrie« von H. Hoefler und F. Fischer, I. Lieferung, S. 101.

der Destillation unterworfen. Unter einem Anfangsdruck von circa 10 Atmosphären, der aber im Verlaufe der Operation auf circa 4 Atmosphären sank, und einer Temperatur von anfänglich 320°, gegen Ende etwas über 400° C., ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, welches sich in eine untere wässerige und eine obere ölige Schicht schied. Letztere wurde in Fractionen aufgefangen und davon diejenigen, welche bei der Vorprüfung noch erhebliche Mengen von ungesättigten Fetten bezw. Fettsäuren aufwiesen (im Ganzen 217 kg des Destillates), einer nochmaligen Druckdestillation unterworfen. Es wurden im Ganzen 299 kg öliges Destillat erhalten, was einer Ausbeute von rund 60 pCt. entspricht. An wässrigem Destillat wurden circa 20 kg aufgefangen, doch liess sich leider nicht vermeiden, dass mit dem zeitweise sehr kräftigen Gasstrome erhebliche Mengen Wasserdampfs und leichtsiedender Oele mitfortgerissen wurden. Immerhin war die Condensation eine so gute, dass das Oel nach oberflächlicher Reinigung schon bei 34° zu sieden begann.

Das Rohöldestillat ist von bräunlicher Farbe, in dünneren Schichten durchsichtig, von stark grüner Fluorescenz und riecht nicht unangenehm; der stechende Geruch des Acrolëins fehlt. Specificisches Gewicht 0.8105. Beim Durchschütteln giebt es ab:

an Wasser	0.4 Vol.-pCt.
» Kalilauge	4.8 »
» Engl. Schwefelsäure	20.8 »
» Gemisch von engl. und rauchender Schwefelsäure	9.6 »

Eine fractionirte Destillation von 100 ccm = 81 g des Rohöles nach der von mir anderwärts beschriebenen Methode ergab an Destillaten:

	bis 125°	125—150°	150—175°	175—200°	200—225°	
ccm	21.5	8	10	6	9.5	
g	15.5	5.5	7.5	5	8	
	225—250°	250—275°	275—300°	über 300°		
ccm	10.5	11	10.5	13	} (Rest + Verlust)	
g	9	9	8.5	13		

also an Hauptfractionen:

	unter 150°	150—300°	über 300°
Volum.-pCt.	29.5	57.5	13
Gew.-pCt.	25.9	58.0	16.1
Spec. Gew.	0.712	0.817	—

Zunächst wurde der unterhalb 150° siedende Theil einer näheren Untersuchung unterworfen. Behufs Reinigung behandelte ich nacheinander und jeweils wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, dann einer Mischung von 2 Theilen englischer und 1 Theil rauchender Schwefelsäure, zuletzt mit Natronlauge und mit Wasser. Es

verschwanden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 37 Vol.-pCt., was, da die unter 150° siedenden Fettsäuren sich vorwiegend im wässrigen Destillate finden müssen, einen ungefähren Anhaltspunkt für das Mengenverhältniss der in dieser Oelfraction enthaltenen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe abgiebt. Während die Untersuchung dieser letzteren (sowie anderer Theile der Arbeit) noch im Gange ist, habe ich vorerst die ersteren, welche in entschieden vorwiegender Menge vorhanden sind, durch fractionirte Destillation nach Möglichkeit geschieden und dabei die folgenden Kohlenwasserstoffe isolirt.

Normales Pentan mit dem Siedepunkt 36—38°, spezifisches Gewicht 0.622, Dampfdichte 2.51, Kohlenstoff 82.81, Wasserstoff 17.10 (berechnet 83.3 bezw. 16.7) pCt., welche Werthe mit den für normales Pentan bis jetzt ermittelten befriedigend übereinstimmen. Weder Brom noch warme rauchende Salpetersäure wirken auf den Kohlenwasserstoff ein, so dass seine Identität zweifellos feststeht.

Normales Hexan, Siedepunkt 68—70°, spezifisches Gewicht 0.664, Dampfdichte 2.876; Kohlenstoff 83.40 pCt., Wasserstoff 16.58 pCt. (berechnet 83.72 bezw. 16.28 pCt.). Auch auf diesen Kohlenwasserstoff, ebenso wie auf die folgenden, findet eine Einwirkung von Brom und schwach erwärmter Salpetersäure nicht statt.

Normales Heptan, Siedepunkt 97—99°, spezifisches Gewicht 0.688, Dampfdichte 3.35, Kohlenstoff 83.79 pCt., Wasserstoff 16.29 pCt. (berechnet 84.0 bezw. 16.0 pCt.).

Ebenso sind schon die Kohlenwasserstoffe Octan und Nonan der normalen Reihe nach ihrem Siedepunkt und spec. Gewicht erkannt, aber noch nicht näher untersucht. Es unterliegt für mich nach dem Verhalten bei der Destillation ausserdem keinem Zweifel, dass auch Kohlenwasserstoffe der secundären Reihe vertreten sind, kurz dass wir es hier ganz mit dem Material zu thun haben, welches von Schorlemmer als das »unentwirrbare Gemisch« der Kohlenwasserstoffe des Erdöles bezeichnet wird.

Da der Fischthran ein Gemisch von Triglyceriden hauptsächlich der Oelsäure, ausserdem noch der Palmitinsäure, der Stearinsäure und kohlenstoffärmerer Fettsäuren ist, musste es von Interesse sein, das Verhalten der einzelnen Glyceride in reinem Zustande unter gleichen Bedingungen kennen zu lernen. Ich habe deshalb vorerst Tri-Oleïn und Tri-Stearin einer Druckdestillation in kleinem Maassstabe unterworfen. Die Glyceride waren aus reiner Oelsäure bezw. Stearinsäure mit reinem Glycerin nach der Berthelot'schen Methode künstlich dargestellt und gereinigt. Als Apparat bediente ich mich in stumpfem Winkel gebogener Glasröhren, deren jede mit ca. 30 g Substanz beschickt, dann zugeschmolzen, und derart in einem Digestor eingesetzt wurde, dass der leere nach abwärts geneigte Schenkel herausragte.

Nach je ca. 4stündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt (durchschnittlich 4 mal) bis die Reaction durch Bildung eines genügend leicht flüssigen Productes beendet schien. Vorversuche mit Thran hatten ergeben, dass die Reaction dabei eine ganz ähnliche wie bei der Druckdestillation im Krey'schen Apparate ist.

Tri-Oleïn giebt neben Wasser ein leichtflüssiges, öliges Product, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Gase entwickelt, bei ca. 30° deutlich zu sieden beginnt und rund 50 Gew.-pCt. unter 300° siedender Theile enthält. Der Destillationsrückstand ergibt bei wiederholter Behandlung im zugeschmolzenen Rohr neuerdings leichtflüchtigere Oele, so dass man das Tri-Oleïn durch wiederholte Behandlung nahezu vollständig in Producte der trockenen Destillation umwandeln kann. Es sei hier bemerkt, dass in einzelnen Röhren nach wiederholter Erhitzung des Oleïns unter Druck nur ein ganz geringer Rückstand hinterblieb, das Oleïn sich also unter Umständen, ohne dass man Theile der Destillationsproducte wegnimmt, nahezu vollständig in flüchtige Destillate und Gase umwandelt.

Tri-Stearin in gleicher Weise behandelt, giebt ca. 60 pCt. unter 300° siedender Oele. Im Uebrigen ist dann das Verhalten das gleiche wie beim Oleïn, nur destilliren zu Anfang grosse Massen Stearinsäure in den kalten Theil der Röhren.

Ogleich aus allgemeinen Gründen anzunehmen ist, dass die Fettsäuren an der Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe sich allein theiligen, erschien es doch wichtig, durch einige directe Versuche des Erhitzens freier Fettsäuren für sich die Analogie des Verlaufs des Processes zu constatiren. Einschlägige Beobachtungen liegen bereits einige vor, ohne dass durch dieselben die gestellte Frage jedoch bislang eine genügende Beantwortung gefunden hätte, wie aus den sich widersprechenden Angaben in unseren Lehr- und Handbüchern zur Genüge hervorgeht. So hat Gottlieb¹⁾ schon i. J. 1846 auf die bei der Destillation von Oelsäure neben anderen Producten auftretenden Kohlenwasserstoffe aufmerksam gemacht, desgleichen hat W. Heintz²⁾ schon 1855 bei der Destillation der Stearinsäure im Wasserstoffstrom die Bildung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen der Elaylreihe beobachtet und bemerkten Fremy und insbesondere Berthelot³⁾ beim Erhitzen der Oelsäure für sich oder mit alkalischen Basen neben anderen Producten das Auftreten von Aethylen-Kohlenwasserstoffen. Zu einem ähnlichen Resultate sind Bolley und Borgmann⁴⁾ durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 57, 33.

²⁾ Poggend. Annal. 94, 272,

³⁾ siehe Compt. rend. 89, 336.

⁴⁾ Dingl. Polyt. Journ. 179, 463.

Erhitzen der Oelsäure auf 320° gekommen. Cahours und Demarcay¹⁾ haben ferner aus einem Nebenproducte, welches aus mittelst Schwefelsäure-Verseifung gewonnener, in überhitztem Wasserdampf destillirter roher Fettsäure in der Fournier'schen Stearinfabrik zu Marseille erhalten war, ausser flüssigen Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Baldriansäure, Capronsäure etc.) gesättigte Kohlenwasserstoffe (Pentan bis Nonan) isolirt und endlich ist es G. Johnston²⁾ gelungen, Stearinsäure durch Destillation unter Druck in ähnlicher Weise wie Thorpe und Young³⁾ festes Paraffin dissociirten, also durch Ueberhitzen in einer einerseits in einem Gasverbrennungsofen liegenden Röhre, in Wasser, Kohlensäure, Paraffin, Olefine und Ketone zu spalten.

Erhitzt man die freien Fettsäuren in der oben beschriebenen Weise auf 350° oder wenig darüber, so erhält man bei der Oelsäure sehr bald neben Wasser ganz ähnliche leichte Kohlenwasserstofföle wie bei Olein und Thran, und fast die gleichen Resultate ergibt die Erhitzung der Stearinsäure. Letzteres Resultat bestätigt die Wahrnehmung Johnston's gegenüber derjenigen Berthelot's, welcher letzterer angiebt, dass unter diesen Umständen die Stearinsäure keine Zersetzung erleide. Wenn man allerdings Stearinsäure derart im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 350° erhitzt, dass das ganze Rohr im Digestor liegt, also keine Möglichkeit der Condensation leichtflüchtiger Zersetzungsproducte in einem kühleren Theil des Rohres gegeben ist, so bemerkt man, wie ich mich durch Versuch überzeugte, auch keine Veränderung an der Stearinsäure, insbesondere auch keine Entwicklung von Gasen, während die Bildung flüssiger Zersetzungsproducte sofort beginnt, wenn ein Theil der Röhre, nach abwärts geneigt, herausragt, so dass sich die Dissociationsproducte verdichten können. Bei der Oelsäure hingegen, ebenso beim Thran, tritt Zersetzung auch in ganz erhitztem Rohr ein. Gase und zwar brennbare Gase, vorwiegend wohl Sumpfgas, womit aber immer etwas wenig Kohlensäure vermischt ist, desgleichen Wasser sind stets zu bemerken, wenn überhaupt Zersetzung bzw. Bildung von Kohlenwasserstoffen statthat.

Wie verschieden das Verhalten des zu den obigen Versuchen benutzten Thrans beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur ist, zeigte eine Destillation desselben im luftverdünnten Raum. Der Thran destillirt zu $\frac{4}{5}$ seines Gewichtes über, unter Entwicklung brennbarer Gase und das Destillat erstarrt zu einer hellgelben butterartigen Masse, welche nur ca. 10 pCt. Kohlenwasserstoffe enthält, im Uebrigen noch

1) Compt. rend. 80, 1568; 89, 331.

2) Diese Berichte VIII, 1465.

3) Diese Berichte V, 556.

vollständig verseifbar ist; Wasser tritt in nur äusserst geringen Mengen auf.

Durch das beobachtete Verhalten thierischen Fettes beim Erhitzen unter Druck auf nicht allzuhohe Temperatur und insbesondere durch das überraschende Resultat, dabei 60 pCt. vom Gewicht des Fettes an Rohöl zu erhalten, welches zu mehr als $\frac{9}{10}$ aus Kohlenwasserstoffen besteht, scheint mir eine neue Stütze für die Richtigkeit der Theorie über die Bildung des Erdöles aus thierischen Resten gefunden zu sein.

Berücksichtigt man, dass der Entstehung des Erdöles auf unorganischem Wege, wie sie sich Berthelot, Bryasson, Mendelejew u. A. gedacht haben, gewichtige Bedenken entgegenstehen ¹⁾, so bleibt lediglich die Annahme übrig, dass abgestorbene Pflanzen oder Thiere das Rohmaterial für die Bildung des Erdöles abgegeben haben. Nimmt man die Bildung aus Pflanzenresten an, so muss ein Process der trockenen Destillation, wenn auch — wie G. Krämer aus den chemischen Eigenschaften des Erdöles richtig ableitet — bei relativ niedriger Temperatur statgefunden haben. Dann müssten aber auch in der Nähe oder doch — secundäre Lagerstätte vorausgesetzt — in irgend einer erkennbaren Beziehung zu der Petroleumfundstätte kohlige Pflanzenrückstände zu constatiren sein, was jedoch bei allen bis jetzt gut untersuchten Erdölfeldern von Belang nicht der Fall ist. Umgekehrt wäre zu erwarten, dass in den Kohlenflötzen oder doch in der Nähe derselben flüssige Kohlenwasserstoffe oder anderweitige Bitumina des öfteren und in grösseren Mengen vorkommen. Auch diese Voraussetzung trifft aber nicht zu, denn da wo flüssige Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenlager eingeschlossen sind oder daraus austräufeln, zeigen sich diese Vorkommen bei genauerer Betrachtung fast immer nicht im Flötze selbst, das Oel tritt vielmehr in anderen Schichten aus, wie z. B. an der berühmten Stelle des Steinkohlenflötzes zu Wombridge in England aus Sandstein, oder aber es steht innerhalb des Kohlenflötzes in Verbindung mit Schichten, welche thierische Reste aufweisen und es fehlen gerade in den Steinkohlenrevieren, überhaupt in allen Mineralkohlen-Revieren, irgend ergiebige Erdölvorkommen.

Dagegen ist festgestellt, dass überall da, wo das Erdöl auf primärer Lagerstätte sich vorfindet, Pflanzenreste fast gar nicht oder doch nur in ganz unerheblicher Menge, dagegen Thierreste oder doch unzweideutige Spuren derselben sich regelmässig zeigen. Von besonderem Interesse von chemischem Gesichtspunkte aus sind in dieser Beziehung die Orthoceratiten im Trentonkalke bei Packenham in Canada, deren frühere Wohnkammern hin und wieder bis zu mehrere Unzen Erdöl enthalten, worauf T. St. Hunt hinweist, sowie das von Fraas beob-

¹⁾ siehe darüber Hoefler, a. a. O., S. 101.

achtete Vorkommen von Erdöl als eine Art Ausschwitzung eines den Meeresspiegel jetzt überragenden Korallenriffes am Ufer des rothen Meeres bei Djebel Zeit. Aehnliche Beobachtungen sind an fossilen Korallen in Canada, an Carpathischem Fisch-Schiefer gemacht und auch im Muschelkalk sind wiederholt mit Erdöl angefüllte kleine Zellen beobachtet worden. Endlich macht Hoefler darauf aufmerksam, dass alle Schiefer, welche durch trockene Destillation grössere Mengen Kohlenwasserstoff-Oele liefern, reich an Thierresten sind, wogegen sie relativ nur geringe Mengen pflanzlicher Reste aufweisen, sowie dass Gesteine, die grössere Mengen Pflanzenreste enthalten, in der Regel nicht bituminös sind, dass sie aber in der Regel bituminös werden, sowie sich Thierreste dazu gesellen.

Dafür dass — animalischen Ursprung vorausgesetzt — das Erdöl mariner Fauna entstammt, sprechen nicht blos die mit demselben in geognostischer Beziehung stehenden Thierreste selbst, sondern noch eine ganze Reihe anderer Umstände, unter denen das mit dem Erdöl meist gleichzeitig hervorquellende oder hervorgehobene kochsalzhaltige Wasser jedenfalls nicht den letzten Rang einnimmt.

Es ist vielleicht nicht unzeitgemäss, einmal wieder von rein chemischem Gesichtspunkte aus den Bildungsprozess des Erdöles aus Thierresten näher in's Auge zu fassen. Wir sind als Chemiker geneigt, weil wir in gleicher Richtung mehr mit Pflanzenstoffen operiren, diese auch als die Substrate für die Bildung des Erdöles zu betrachten. Stellen uns aber die Paläontologen ungemessene Mengen Thiersubstanz zur Verfügung, was sie Angesichts der grossen Masse ihrer Fossilien ruhig thun können, so erhält damit die Frage nach Bildung des Erdöles aus thierischen Resten — abgesehen von geognostischen Verhältnissen — zum Mindesten die gleiche Berechtigung wie diejenige nach der Bildung aus Pflanzenresten.

Ich gehe von der Annahme aus, dass die von G. Krämer¹⁾ gestellte Frage, ob bei Bildung der in dem Erdöle enthaltenen Paraffine und Naphtene verschiedene Temperatur- und Druckverhältnisse gewaltet haben, nach seinem eigenen Vorgange zu bejahen ist, dass ferner sowohl aus dem Charakter der das Erdöl zusammensetzenden Stoffe, als auch aus dem Fehlen kohligter Rückstände ein bei erheblich niederer Temperatur verlaufender Destillationsprozess angenommen werden muss, und, vielleicht noch wahrscheinlicher, dass der Druck, unter welchem die Kohlenwasserstoffe des Erdöles aus den thierischen Resten gebildet wurden, oftmals ein solcher war, dass er auch gleich wieder die Condensation der gebildeten Producte verursachte. Ich erinnere in dieser Beziehung an meine Versuche, in welchen es mir

¹⁾ Diese Berichte XXI, 608.

gelang, Fischthran durch Erhitzen auf 350° in geschlossener Röhre, und zwar ohne eine zur Condensation der gebildeten Oele dienende Verlängerung, grösstentheils in Kohlenwasserstofföle, Wasser und Nebenproducte zu dissociiren. Wie hier im geschlossenen Rohr, so mag die Thiersubstanz früherer geologischer Epochen, von undurchlässigen Schichtungen umgeben, in geschlossenem Behälter jenem erhöhten Druck unterlegen haben. Angesichts der über Petroleumlagern abgelagerten Sedimentärschichten fehlt es uns nicht an positiven Anhaltspunkten für einen solchen Druck, worauf auch schon Hoefler hinweist. Die mit Erdöl angefüllten Orthoceratitenkammern bei Packenham sind solche Behälter in kleinem Massstabe. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen noch der Druck des über den Schichtungen stehenden Meerwassers mitgewirkt hat, wofür mir die von Fraas beobachteten Korallenbänke von Djebel-Zeit mit ihren Ausschwüngen von Erdöl einen Anhaltspunkt darzubieten scheinen.

Das Fehlen einer Reihe von chemischen Verbindungen, welche wie z. B. Acrolein, Allylverbindungen, Fettsäuren mit niederem Kohlenstoffgehalt als Producte der Fetzersetzung anscheinend vorhanden sein müssten, kann nicht wundernehmen, wenn man in Rücksicht zieht, dass bei schon Jahrtausende langer Berührung des Erdöles mit Wasser jene in Wasser löslichen Substanzen längst ausgelaugt sein müssen, abgesehen davon, dass das Glycerin, wie weiter unten ausgeführt ist, sehr wohl schon vor der Umwandlung in Erdöl abgespalten und fortgeführt worden sein kann. Eine Untersuchung von rohem Erdöl in dieser Richtung von zweifellos primärer Fundstätte wäre von höchstem Interesse.

Auffällig dagegen scheint auf den ersten Blick das angebliche Fehlen des Stickstoffs in den Erdölen. Dieses Fehlen wäre aber, wenn auch nicht ganz in gleichem Grade, so aber immerhin doch auch als auffällig zu bezeichnen, wenn das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sein sollte, denn wenn diese letzteren auch erheblich weniger Stickstoff enthalten, so wissen wir doch, dass in den Producten ihrer trocknen Destillation nicht unerhebliche Mengen Stickstoffverbindungen enthalten sind. Abgesehen von den im eigentlichen Theer enthaltenen Basen, stammt ja doch fast der gesammte Stickstoff unseres Ammoniaks und seiner Salze aus Kohlen, also aus solchen Pflanzenresten. Aber der Stickstoff kann durchaus nicht als sämmtlichen Erdölen fehlend aufgeführt werden, er ist vielmehr in einer Reihe solcher Oele positiv nachgewiesen worden, so durch Peckham in mehreren amerikanischen Oelen, von St. Claire-Deville und von Boussingault im elsässer Rohöl, von letzterem Forscher auch in einem Erdöl aus China (Ho Tsing), von Delesse im Bergtheer von Trinidad etc., Feodorowicz hat Ammoniak in

dem Erdöl von Siary (Galizien) und Carnegie Krystalle von Ammoniumcarbonat in den Gasquellen von Pittsburg wahrgenommen.

Im Anschluss hieran sei aber noch auf einen Punkt hingewiesen, der mir in allen bisherigen Betrachtungen dieser Frage zu wenig Betrachtung gefunden zu haben scheint, der aber bei näherer Berücksichtigung es als natürlich erscheinen lässt, dass das Auffinden des Stickstoffs in den rohen Erdölen zu den Ausnahmen gehört. — Wenn ich mir auch sehr wohl bewusst bin, dass in der chemischen Natur der die Thierstoffe und die Pflanzenstoffe zusammensetzenden chemischen Verbindungen ein ganz scharfer genereller Unterschied nicht besteht, dass die Pflanzen z. B. ebensowohl stickstoffhaltige Substanzen, Fette u. s. w. als für ihr Leben und für ihre Fortpflanzung wesentliche Bestandtheile führen, wie die Thiere, so ist doch klar, dass es sich bei den organischen Stoffen der Thierwelt viel mehr um die Anwesenheit zweier gewissermassen gegensätzlicher Stoffe handelt, als bei den Pflanzen; denn während diese ihrer Hauptmasse nach eine gewisse Einheitlichkeit zeigen, bestehen jene ihrer Hauptmasse nach aus concurrirenden Theilen stickstoffhaltiger Muskelsubstanz und stickstofffreiem Fett, zumal die hier in erster Reihe in Betracht kommenden Seethiere. Die Dauerhaftigkeit dieser beiden Substanzen ist aber eine völlig verschiedene; die stickstoffhaltigen Stoffe unterliegen rasch der Fäulniss und dem Zerfall, die Fette nicht. Es ist gewiss nicht unberechtigt anzunehmen, dass bei den angehäuften Thierleichen der Vorwelt die Zersetzung jeweils in zwei Hauptphasen vor sich ging: dass zuerst die stickstoffhaltigen Stoffe zerfielen, der Stickstoff dabei sich als solcher oder in Gestalt von Ammoniak und seinen Verbindungen, auch vielleicht in noch complicirteren Formen, verflüchtigte oder auch noch durch Wasser weggeführt wurde, dass also das Fett zurückblieb (wobei nicht ausgeschlossen ist, dass in einzelnen Fällen schon das Fett in secundäre Lagerstätten transportirt wurde) und erst in späterer Zeit durch Druck und Wärme, vielleicht auch durch ersteren im Wesentlichen allein seine Umwandlung in Erdöl erfuhr. Ich erinnere in dieser Beziehung an die Untersuchungen Gregory's¹⁾, insbesondere aber Wetherill's²⁾. Dieser fand in fossilen Knochen des *Bison Americanus* 86.3 pCt. fette Säuren nebst etwas färbender Substanz 10.1 pCt. Kalk mit einer Spur Phosphorsäure-Salz und 3.6 pCt. »flockige organische Substanz« und constatirte in einer grossen Zahl von Fällen der Beerdigung von Leichnamen, welche alle von fetten Menschen herrührten, in nassem Boden, dass der Verwesungsprocess einen wachsartigen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, 362.

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1855, 517. Journ. f. pr. Chem. 68, 26 nach Transact. of the Americ. Philosoph. Soc. XI.

Stoff, »Adipocire« oder Fettwachs, zurücklässt, der im Wesentlichen (97—98 pCt.) aus Fettsäuren besteht. Ein ähnliches Resultat erhielt er bei einem schon 10 Jahre verscharrt gewesenen Schaaf. In keinem Falle findet er aber Ammoniak in der rückständigen Masse. Schon vor ihm hatte Gregory als Rest eines Schweines, welches 15 Jahre vorher eingescharrt worden war, ein Adipocire als Rückstand aufgefunden, welches zu $\frac{1}{4}$ aus Stearinsäure und $\frac{3}{4}$ aus Palmitinsäure (»Margarinsäure«) und Oelsäure bestand, selbst die Knochen waren in diesem Falle schon verschwunden. Directe Versuche Wetherill's ergaben endlich noch, dass wenn man Thiersubstanz (ein Ochsenherz) der Fäulniss bezw. Verwesung künstlich unterwirft, die Stickstoffsubstanz ebenfalls verschwindet und lediglich das Fett im Zustande des Adipocires zurückbleibt. Diese Fälle genügen, um die Dauerhaftigkeit thierischer Fettsubstanz, gleichgültig ob das Glycerin schon abgespalten ist oder nicht, zu erweisen.

Denken wir uns nun Sedimentärgestein von solchen Fettmassen, den Resten verfaulten Thierleiber, durchsetzt und sie nachträglich unter starken Druck, bezw. auch noch in Wärme gebracht, so ist damit eine Erklärung der Bildung des Erdöles gegeben. — Möglich, dass das Ammoniak des Erdöles von Siary und das Ammoniumcarbonat der Erdgasquellen von Pittsburg ausnahmsweise erhalten gebliebene Reste der Stickstoffsubstanz vorweltlicher Thiere sind; eine nothwendige Folge der Bildung aus Thierresten ist ein Stickstoffgehalt des Erdöles jedenfalls nicht.

Mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus organischen Stoffen nicht in Einklang hat man bisher bringen können das Fehlen kohligter Reste in dem Erdöl selbst oder doch in genetischer Beziehung damit. Dieser Umstand spricht jedoch ungleich mehr zu Ungunsten der Bildung aus vegetabilischen als der aus animalischen Substanzen. Nehmen wir die Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) als Repräsentanten der ersteren an, so haben wir darin 44.4 pCt. Kohlenstoff, 6.2 pCt. Wasserstoff und 49.4 pCt. Sauerstoff. Lassen wir von diesen Elementarstoffen auch nur einen kleinen Theil unter Bildung von Wasser zusammentreten, so hinterbleibt ein Rest, der so arm an Wasserstoff und so reich an Kohlenstoff ist, dass ohne Kohlenstoffausscheidung an eine Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe oder auch nur der Reihe C_nH_{2n} nicht mehr zu denken ist. Aus allgemeinen Gründen aber ist es wahrscheinlich, dass je höher der Druck und je niedriger entsprechend die Temperatur, um so mehr Wasser und um so weniger Kohlensäure bei der Dissociation gebildet werden. Je mehr Wasser aber aus der Holzsubstanz ausgetrieben wird, um so mehr Kohle muss nothwendigerweise zurückbleiben. Dass trotzdem aus Cellulose Kohlenwasserstoffe sich bilden können, bleibt damit selbstverständlich unbestritten, nur halte ich es für ausgeschlossen, dass sie entstehen,

ohne dass kohlige oder kohlenstoffreiche Reste als Residuen hinterbleiben.

Ganz anders bei den Thierfetten oder den durch Glycerinabspaltung daraus entstandenen Fettsäuren. Es enthalten:

	Tristearin	Tripalmitin	Triolein	Stearin- säure	Palmitin- säure	Oelsäure
C	76.6	75.9	77.4	76.1	75.0	76.6 pCt.
H	12.4	12.2	11.8	12.7	12.5	12.1 »
O	11.0	11.9	10.8	11.2	12.5	11.3 »

Auch der Thran hält sich in seiner Elementarzusammensetzung ungefähr innerhalb obiger Grenzen. Eliminirt man aus diesen Fetten bezw. besser den Fettsäuren den gesammten Sauerstoff mit dem dazu nöthigen Wasserstoff als Wasser, so hinterbleiben Kohlenstoff und Wasserstoff immer noch in einem Verhältniss (rund 87 pCt. Kohlenstoff und 13 pCt. Wasserstoff), welches der Gesamttzusammensetzung unserer rohen Erdöle nicht bloß nicht ferne, sondern vielmehr auffallend nahe steht. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Analysen Markownikoff's und Ogloblin's¹⁾, welche in Erdöl von Baku fanden:

	I.	II.	III.
C	86.65	87.01	86.89 pCt.
H	13.35	13.22	13.18 »

ferner auf die zahlreichen Analysen St. Claire Deville's²⁾, welcher u. A. fand in Erdöl von:

	C	H	O
Pechelbronn (Elsass)	85.7	12.0	2.3 pCt.
Schwabweiler (Elsass)	86.2	13.3	0.5 »
Oedesse (Hannover)	80.4	12.8	6.9 »
Wietze (Hannover)	86.2	11.4	2.4 »
Ostgalizien	82.2	12.1	5.7 »
Westgalizien	85.3	12.6	2.1 »
Westcanada	84.2	13.4	2.3 »
Westcanada	84.3	13.5	2.0 »
Westvirginien	83.2	13.2	3.6 »
Westvirginien	83.6	12.9	3.5 »
Walachei	83.0	12.2	4.8 »
Piemont	86.4	12.2	1.4 »
Zante	82.6	11.8	5.6 »
Birmah	83.8	12.7	3.5 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1874.

²⁾ Compt. rend. 66, 442; 68, 485; 69, 1007. Siehe auch Jahresberichte für Chemie 1869, 1126.

Bringt man in diesen Analysen-Resultaten den Sauerstoff mit dem für Bildung von Wasser dazugehörigen Wasserstoff in Abzug und berechnet dann die verbleibenden Reste von Kohlenstoff und Wasserstoff auf Procente, so wird man fast immer zu Zahlen kommen, welche 87 pCt. Kohlenstoff und 13 pCt. Wasserstoff nicht ferne stehen.

Aus diesen Betrachtungen erklärt sich nun aber auch, weshalb wir in Verbindung mit den Erdöllagern keine kohligen Reste wahrnehmen. Die Zersetzung der Fette bzw. der Fettsäure unter sehr hohem Druck erfolgt eben ohne die Bildung solcher Rückstände, wobei an die oben erwähnten überraschende Wahrnehmung erinnert sei, dass die Umwandlung von Fettstoffen im zugeschmolzenen Glasrohr unter Druck oftmals vor sich ging, ohne dass eine irgend erhebliche Bildung von kohligen Rückständen stattfand.

Endlich kann ich mich der Auffassung, dass das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sei, auch aus dem allgemeinen Grunde nicht anschliessen, weil es bekannt ist, dass in dem marinen Leben die Pflanzen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen; sie sind auf die Ufer angewiesen, denn schon bei Tiefen von 30—40 m schwinden ihre Existenzbedingungen und nur in der Nähe der Küsten können sich deshalb — von Versenkungen abgesehen — grössere Anhäufungen von Pflanzenresten bilden. Die Sargassum-Algen, welche als schwimmende Inseln auf dem Meere herumtreiben, treten im Ganzen so sporadisch auf, dass ihr Vorkommen als ein verschwindend geringes gegenüber der marinen Thierwelt angesehen werden muss.

Karlsruhe, im Mai. Chemisches Laboratorium.

332. W. v. Miller: Einwirkung von Schwefel auf Chinaldin.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In einer Arbeit, über die Entstehung einiger Phenylchinolin-derivate¹⁾ sprechen G. Weidel und G. v. Georgiewics die Absicht aus, die Versuche, die sie mit Chinolin angestellt haben, auch auf das Chinaldin auszudehnen. Letzteres bietet grosses Interesse, da bei den Condensationen, die obige Forscher mit Chinolin einerseits und Anilin und dessen Homologen andererseits ausgeführt haben, immer der (Py α)-Wasserstoff substituirt worden ist und es daher fraglich erscheinen

¹⁾ Monatsh. f. Chem. IX, 138.