

treten und eine neue, zweite Hydroxylgruppe erzeugen. Somit hat sich für die Isonitraminreihe die Richtigkeit meiner Annahme nachweisen lassen, durch die ich in der Nitraminreihe neben anderen Gründen für das Nitramid die Hydroxylformel und damit die Stereoisomerie mit der untersalpetrigen Säure befürwortet habe: »wonach die bisher einzig sicher nachgewiesene Gruppierung $H.O.N$ zugleich auch die einzig stabile ist¹⁾, die sich also sofort herstellt, wenn organische Isonitramine in anorganisches Isonitramid übergehen.

Da nun zudem in der isomeren Nitraminreihe meine angeblich als irrig nachgewiesenen Hydroxylformeln $R.N_2O.OH$ der sogen. primären Nitramine gegenüber den angeblich bewiesenen wirklichen Nitraminformeln $R.NH.NO_2$ wenigstens bedingungsweise auch von anderen Forschern jetzt acceptirt werden (so z. B. durch v. Pechmann²⁾ für die Diazobenzolsäuren), so wird es jetzt wohl auch für wahrscheinlich gehalten werden, dass beim analogen Uebergang von sogen. primärem Nitramin in sogen. Nitramid auch dieselbe Atomverschiebung ($R.N_2O.OH \rightarrow HO.N:N.OH$) stattfindet, wonach das sogen. Nitramid als ein mit untersalpetriger Säure structuridentisches, also ihr stereoisomeres Diazodihydrat aufzufassen ist.

Die ausführliche Mittheilung wird demnächst in den »Annalen« erscheinen.

422. C. Engler: Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 15. August.)

In amerikanischen Zeitschriften herrscht zur Zeit eine lebhafte Discussion über die Frage der Bildung des Erdöls³⁾. In den Resultaten der Untersuchungen von Phillips über die Erdgase, besonders aber von Sadtler, welcher fand, dass auch beim Erhitzen pflanzlicher Oele ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht, wie ich es früher durch Destillation aus Thran erhalten hatte, meinte man einen Einwand gegen meine Auffassung über jenen Entstehungsprocess und eine neue Stütze für die Theorie der Bildung des Erdöls aus Pflanzenresten gefunden zu haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 354.

²⁾ Diese Berichte 30, 648.

³⁾ Sadtler, Proceed. of the Amer. Philos. Soc. 1897, Bd. 36, No. 154, 93; Peckham. ibid. 103; Day, ibid. 112; Phillips ibid. 121; Mabery, ibid. 126; Sadtler, Amer. Journ. of Pharm. 1896, Bd. 68, 465; Mabery, Proceed. Amer. Acad. Arts u. Sciences, Bd. 32, 101; Phillips, Transact. Amer. Philos. Soc., Bd. 27, Thl. I u. II.

Demgegenüber glaube ich nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass auf Grund meiner früher mitgetheilten Versuchsergebnisse die Bildung jenes Kohlenwasserstoffgemisches durch Destillation von Pflanzenölen als selbstverständlich gelten musste: — Wie aus meinen ersten Publicationen hervorgeht¹⁾, habe ich mich nicht damit begnügt, den Fischthran unter Druck zu destilliren, sondern habe entsprechende Versuche auch mit reinem Stearinsäure-Glycerid und reinem Oelsäure-Glycerid, sowie mit reiner Stearinsäure und Oelsäure durchgeführt und bin dabei zu ganz demselben »künstlichen Petroleum« gekommen. Da nun aber die meisten gewöhnlichen Pflanzenfette und Pflanzenöle wie Olivenöl, Rüböl, Palmöl u. s. w. in der Hauptsache aus den Glyceriden der Oelsäure, der Stearinsäure und nahe verwandter Fettsäuren bestehen, so erschien es mir völlig überflüssig, auch noch den Beweis besonders zu erbringen, dass Pflanzenfette dieselben Resultate ergeben²⁾. Für jeden Chemiker ist dies selbstverständlich.

Der Schwerpunkt des Beweises für die Bildung des Erdöls aus thierischen oder aus pflanzlichen Resten liegt nunmehr weniger auf chemischem, als auf geologischem Gebiete, und was ich als Chemiker zur Lösung der ganzen Frage beitragen konnte, war lediglich die Klärung des chemischen Processes und der Beweis der Möglichkeit der Umwandlung thierischer Substanz in »Petroleum«. Denn erst dadurch, dass ich darauf hinwies, wie aus gewöhnlichen Pflanzenresten Petroleumbildung ohne beträchtliche Ausscheidung von Kohlenstoff nicht möglich sei, und dass es gelang unter Hinweis auf die Vergänglichkeit der stickstoffhaltigen Thiersubstanz und auf die durch praktische Beispiele erläuterte Beständigkeit der Fettstoffe eine plausible Erklärung dafür zu finden, dass die natürlichen Erdöle so auffallend wenig oder gar keinen Stickstoff enthalten, sowie insbesondere auch, dass ich experimentell nachwies, wie die an sich so beständigen Fette in Petroleum übergeführt werden können, war der Einwand beseitigt, der zu Gunsten pflanzlicher Provenienz gegen die Bildung aus Thierresten, für welche die hervorragendsten Vertreter der Geologie schon vorher eingetreten waren, geltend gemacht werden konnte. — Auch jetzt sei jedoch wiederholt, dass ich die Bildung kleiner Mengen Petroleum da oder dort unter besonderen Bedingungen aus pflanzlichen Resten oder auch aus Metallcarbiden nicht als ausgeschlossen erachte.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1816 und 22, 592.

²⁾ Ich habe allerdings, aber nur als präparative Uebungsaufgabe für Studierende, auch noch andere Fette der Druckdestillation unterworfen, und nur damit nicht noch weitere unnöthige Versuche gemacht werden, sei hier mitgetheilt, dass wir im hiesigen Laboratorium nicht bloß bei der Druckdestillation verschiedener thierischer Fette wie Talg, Schweineschmalz, Butter, sondern auch zahlreicher pflanzlicher Fettstoffe wie Palmöl, Olivenöl, Rapsöl das Gemisch von Petroleum-Kohlenwasserstoffen erhalten haben.

Ueberwiegende Gründe geologischer Natur, die vor allen Höfer in so durchschlagender Weise geltend gemacht hat und die sich in den letzten Jahren durch zahlreiche eigene Wahrnehmungen in mir befestigt haben, aber auch eine Reihe schon zur Genüge hervorgehobener Anhaltspunkte aus der Chemie des Petroleums sprechen für dessen Bildung, wenigstens in unseren Hauptlagerstätten, aus thierischen Resten.

Aber auch noch ein anderer Punkt, der in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Discussion und des Angriffs auf meine Deutung der Umwandlung von Fettstoffen in Petroleum gewesen ist, die Bildung der schweren Theile (Schmieröle) aus den bei der Destillation entstandenen leichteren Aethylen-Kohlenwasserstoffen soll durch die folgenden Mittheilungen erörtert und nach Möglichkeit klarge stellt werden.

In einer gemeinschaftlich mit Jezioranski von mir veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, dass die höher siedenden Theile der natürlichen Erdöle ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach in der Hauptsache nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen bestehen. Unter den letzteren sind nach den ausgeführten Versuchen die Aethylene aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend vertreten, obgleich auch Naphtene und nicht unerhebliche Mengen noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylene, Terpene und Benzole als vorhanden angenommen werden dürfen. Andererseits ist es schon lange bekannt, dass die niedrigen, bis etwa 200° siedenden Theile vorwiegend aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Meiner Deutung des Chemismus bei Bildung des Erdöls hat man nun entgegengehalten, dass das aus Fetten bei Destillation unter Ueberdruck erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch statt des Schmieröls fast nur leichte Aethylene (37 pCt.) enthalte, und obgleich es mir in Gemeinschaft mit L. Singer gelang, in den Druckdestillaten auch Schmieröle und festes Paraffin nachzuweisen, hielt man doch den Einwand aufrecht, dass das von mir aus Thran etc. erhaltene Druckdestillat von natürlichem Erdöl sich durch hohen Gehalt von leichtsiedenden Aethylenen ganz wesentlich unterscheide.

Nachdem alsdann Heusler²⁾ nachgewiesen hatte, dass man, wie in anderen Mineralölen, so auch in meinem Thrandruckdestillat die leichten Aethylene mittelst Aluminiumchlorid in schwere Schmieröle verdichten könne, tauchte die Ansicht auf, die leichten Olefine des »Protopetroleums«, wie ich das erste Zersetzungsproduct der Fette durch Destillation unter Druck der Kürze halber fernerhin nennen

¹⁾ Diese Berichte 25, 2501.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1896, S. 288 u. 318.

will, seien durch irgend ein natürliches Reagens¹⁾, etwa auf analoge Weise wie vermittelt Aluminiumchlorid, in schwere Schmieröle umgewandelt worden. Besonders Ochsenius ist, ohne Beachtung der von Heusler berichteten Thatsache, dass andere, selbst wasserfreie Salze wie $MgCl_2$, $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6 die polymerisirende Wirkung gleich Al_2Cl_6 auf die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe nicht zeigen, wiederholt für die Auffassung eingetreten, die Umwandlung der Thierreste und des daraus gebildeten Protopetroleums in Petroleum sei durch die Einwirkung mariner Mutterlauge-salze bewirkt worden.

Fasst man aber die verschiedenen Polymerisationsmittel (H_2SO_4 , P_2O_5 , $ZnCl_2$, BFl_3 etc.) etwas näher ins Auge, so muss man sich sagen, dass das Protopetroleum im Allgemeinen in der Natur kaum Gelegenheit gehabt haben dürfte — einzelne seltene Fälle ausgenommen — in Berührung mit solchen polymerisirenden Substanzen zu kommen, und zumal auf unserem Wege erscheinen solche Wirkungen so gut wie ausgeschlossen.

Auf Grund der folgenden Betrachtungen, die sich theils auf schon bekannte Thatsachen, theils auf neuere Versuche stützen, ist es aber auch gar nicht nothwendig, jenen Polymerisationsvorgang auf die Mitwirkung besonderer Reagentien zurückzuführen; es darf vielmehr angenommen werden, dass derselbe bei gewöhnlicher oder auch etwas erhöhter Temperatur ganz von selbst verlaufen ist.

Dass das ölbildende Gas schon bei 350° , andere Kohlenwasserstoffe, so z. B. das Trimethyläthylen, sich schon bei niedrigeren Temperaturen polymerisiren, ist längst bekannt; wieder andere Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne die Mitwirkung irgend eines weiteren Agens. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist das Cyclopentadien²⁾, welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spec. Gewicht 0.8150) schon nach kurzem Stehen in das feste Dicyclopentadien (spec. Gewicht 1.012) übergeht. Auch das β -Methyldivinyl (Isopren) geht am Licht leicht in kautschukartige Polymerisationsproducte über, und ebenso polymerisiren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadien, das 1.4-Hexadien, das Phenyläthylen (Styrol), *m*-Methylstyrol, *p*-Allyltoluol (Methyl-Toluyl-Aethylen), Acetenylbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m. Befinden sich unter diesen, meist der Aethylen- oder Acetylen-Reihe angehörenden Verbindungen auch viele, deren Polymerisationsproducte wieder leicht dissociiren, so sind doch auch manche darunter, die dies nicht thun; auch muss noch in Rücksicht gezogen werden, dass leicht dissociirende primäre Polymerisations-

¹⁾ Ibid. 1896, S. 321.

²⁾ Roscoe, Lieb. Annal. 232, 348; Etard & Lambrecht, Compt. rend. 112, 945; besonders Kraemer & Spilker, diese Berichte 29, 552.

producte durch innere Umlagerung in beständigere Verbindungen übergeben können. Es wird später in einer besonderen Abhandlung aber auch noch gezeigt werden, dass unter den schweren Oelen des Petroleums viele sind, welche unter Rückbildung von leichtflüssigen Olefinen leicht dissociiren.

Hierzu habe ich nun aber noch die folgenden, meine Auffassung stützenden Thatsachen feststellen können.

Selbstpolymerisation von Petroleum-Destillaten. Schon bei Untersuchung der Destillationsproducte eines sehr hochsiedenden Erdöls aus Java war es uns im hiesigen Laboratorium aufgefallen, dass eine Mischung, die aus Destillaten vom spec. Gewicht 0.8532 bis 0.8907 mit dem mittleren spec. Gewicht 0.8799 bestand, nach längerem Stehen in gut verschlossenem Gefäss das spec. Gewicht 0.8917 angenommen hatte. Diese Veränderung erschien mir so bedeutend, dass ich irgend einen täuschenden Zufall befürchtete, und Herr Jezioranski hat deshalb auf meine Veranlassung weitere Versuche in gleicher Richtung durchgeführt, die Folgendes ergaben:

Ein Destillat aus galizischen Petroleum-Residuen vom Sdp. 200° bis 320° zeigte in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8601, nach einigen Tagen, selbstverständlich vorsichtigst verschlossen, 0.8612. Wiederholung des Versuchs, wobei die Residuen zuerst am aufrechten Kübler 3 Tage gekocht und dann erst bis 320° abgetrieben wurden, ergaben ein Destillat, das in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8334 zeigte, nach 8 Tagen: 0.8342, nach 20 Tagen: 0.8349.

Da das erste Resultat mit Petroleum aus Java erhalten worden war und ich vermuthete, dass die verschiedenen Oele sich verschieden verhalten, wurde nochmals ein dickes theeriges Rohpetroleum aus Java abdestillirt. Dabei zeigte das frische Destillat spec. Gewicht 0.8912, das einige Tage verschlossen gestandene 0.9008.

Die Zunahme des spec. Gewichts betrug sonach für Destillate aus galizischem Erdöl 0.0011—0.0015, aus Java-Oel schon nach wenigen Tagen rund 0.01, und es darf daraus geschlossen werden, dass auch andere Erdöle oder deren Residuen beim Erhitzen Destillate ergeben, welche sich mehr oder weniger stark von selbst polymerisiren.

Selbstpolymerisation von Steinkohlentheer-Destillaten. Die vorstehenden Resultate brachten mich auf die Vermuthung, dass auch in den Destillaten des Steinkohlentheers, die ja reich an verschiedenartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, solche Selbstpolymerisationen verlaufen müssten, und durch freundliche Vermittelung der HHrn. Dr. G. Krämer und Dr. C. Weyl wurden nun in deren Fabrikbetrieben zu Erkner und Mannheim Bestimmungen in dieser Richtung durch die HHrn. Dr. Spilker bzw. Lumpp ausgeführt. In der Fabrik Erkner zeigte Rohbenzol I nach 20 Tagen eine Zunahme des spec. Gewichts von ca. 0.001, Rohbenzol IV nach

20 Tagen von 0.0005, nach 8 Wochen von 0.00145, das sogenannte Leichtöl nach 20 Tagen von 0.0008, nach 8 Wochen von 0.00173. Insoweit es sich hierbei um Destillate vom Sdp. um 40—50° und 140—150° herum handelt, dürfte die Zunahme des spec. Gewichts auf Polymerisation von Cyclopentadien und von Styrol zurückzuführen sein. Robbenzol VI, Mittelöl und Anthracenöl zeigten nur ganz unbedeutende Zunahme. Auch die Versuche in Mannheim ergaben geringe Zunahme des specifischen Gewichts für Leichtöl, carbolhaltiges Theeröl und Kreosotöl, während hier eigenthümlicherweise beim Robbenzol eine Zunahme des specifischen Gewichts beim Stehen nicht beobachtet wurde.

Selbstpolymerisation der Braunkohlentheer-Destillate. Die mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Director Wernecke durch Hrn. Dr. W. Eisenlohr auf der Fabrik zu Gerstewitz durchgeführten Versuche mit Destillaten aus Theer vom spec. Gewicht 0.813 ergaben die folgenden Resultate:

	Fraction 100/150° (bei 15°)	150/200° (bei 15°)	200/250° (bei 15°)	250/300° (bei 15°)
in frischem Zustand	0.8069	0.8176	0.8688	0.8798
nach 14 Tagen	0.8082	0.8176	0.8692	0.8798
» 30 »	0.8094	0.8178	0.8692	0.8802

Auch hierbei ist sonach eine zwar geringe, in Rücksicht auf die mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Bestimmungen jedoch ausser Zweifel stehende Zunahme des specifischen Gewichts der Braunkohlentheerdestillate als constatirt zu betrachten.

Selbstpolymerisation der Druckdestillate des Fischthrans. Nach den vorstehend geschilderten Resultaten war es nahe liegend, nun auch noch zu prüfen, ob die Ueberdruckdestillate des Thrans selbst solche Zunahme des spec. Gewichts zeigen. Von dem ursprünglich untersuchten Destillat, dessen Darstellung im Grossen ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Krey verdanke, befinden sich in meinem Laboratorium an kühlen Stellen noch kleinere und grössere Portionen in fünf wohlverschlossenen Flaschen. Im Jahr 1888 betrug das specifische Gewicht dieses Destillats 0.8105, während es jetzt beträgt (bei 17°):

1. Flasche	0.8221	4. Flasche	0.8292
2. »	0.8221	5. »	0.8295
3. »	0.8295		

Es hat also innerhalb neun Jahren schon eine recht erhebliche Zunahme des specifischen Gewichts stattgefunden, die wir noch weiter verfolgen werden. Um hinsichtlich dieser nicht unwichtigen Wahrnehmung ganz sicher zu gehen, wurde neuerdings Fischthran nochmals

in Druckröhren destillirt und das Destillat in zwei Fractionen, von 50—200° und 200—325° getrennt. Diese zeigten (bei 15°)

	Fraction 50—200°	200—325°
in frischem Zustand	0.7841	0.8531
nach 30 Tagen	0.7863	0.8550

Also auch hier binnen einer relativ kurzen Zeit eine merkliche Zunahme des specifischen Gewichts.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese Zunahmen in der Dichte der Oele hauptsächlich auf Polymerisationen zurückzuführen sind; es wird aber trotzdem noch versucht werden, diese auch noch auf anderem Wege, insbesondere durch vergleichende Destillationsproben weiter zu constatiren. Vorgänge der Isomerisation, die ja wohl ebenfalls stattfinden, können bei den geringen Dichtedifferenzen isomerer Flüssigkeiten jene Zunahmen in den spec. Gewichten nicht erklären.

Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Thatsache hinzu, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei niedriger Temperatur sich nur ganz langsam polymerisiren, dies bei etwas erhöhter Temperatur rascher thun (Styrol z. B. bei 200° fast sofort), so ist wohl der Rückschluss erlaubt, dass auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisiren, auch schon bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur nur in geringerem Maasse und sehr langsam schwache Polymerisation zeigen, so schwach, dass man in wahrscheinlich zahlreichen Fällen nur nicht darauf aufmerksam geworden ist. So ist uns bisher auch die Zunahme des spec. Gewichts bei den Destillaten des Steinkohlentheers und Braunkohlentheers meines Wissens entgangen.

All' dies führt zu der Annahme, dass die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit seit ihrer Entstehung einfach von selbst polymerisirt und in Schmieröle verwandelt haben, und dass wir deshalb auch in einem natürlichen Erdöl leicht siedende, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in erheblicher Menge nicht erwarten dürften, eine Auffassung, die mit unseren derzeitigen Ansichten über den Dissociationszustand in Uebereinstimmung steht; denn wenn man auch nur bei einem kleinen Theil solcher Moleküle theilweise Lösung der Doppel- etc. Bindungen annimmt, erklärt sich ohne weiteres die langsame Zusammenlagerung derselben zu complexeren Gruppen. Dabei ist es nicht erforderlich anzunehmen, dass sich stets nur gleiche Moleküle zusammenlagern, vielmehr ist es sehr wohl möglich, dass auch verschiedenartige Gruppen, die sich in gleichem Zustande befinden, zusammentreten, sowie auch, dass nach eingetretener Polymerisation noch innermolekulare Umlagerungen stattfinden. Auch mit der Nefschens Polymerisationstheorie lassen sich unter Annahme der Mit-

wirkung von Feuchtigkeit die vorstehend erwähnten Thatsachen in Uebereinstimmung bringen.

Da gerade diese Vorgänge noch so wenig untersucht und aufgeklärt sind, hat Hr. Dr. Kronstein im hiesigen Laboratorium diese Frage schon vor einiger Zeit experimentell aufgegriffen und wird s. Z. selbst darüber berichten.

Den Chemismus der Petroleumbildung möchte ich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Resultate vorläufig folgendermaassen kurz zusammenfassen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulniss und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, theilweise vielleicht auch durch ersteren allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Protopetroleums in specifisch schwerere und hochsiedende Schmieröle. Von Temperatur und Druck, denen das Erdöl bei seiner ersten Bildung, aber auch nachher noch ausgesetzt war, dürfte es in erster Reihe abzuleiten sein, ob viel oder wenig gesättigte oder ungesättigte, offenkettige oder cyklische Kohlenwasserstoffe sich bildeten, und damit dürfte sich auch die verschiedene Zusammensetzung unserer natürlichen Erdöle, ohne verschiedene Ausgangsstoffe annehmen zu müssen, erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

423. C. Engler und Th. Lehmann: Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.

(Eingegangen am 13. October.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ hat der Eine von uns nachgewiesen, dass in den Druckdestillaten der Fettstoffe zahlreiche leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, darunter auch festes Paraffin und Schmieröle, enthalten sind und aus dem allgemeinen Verhalten jener Destillate konnte weiter geschlossen werden, dass sich auch Olefine, sowie wahrscheinlich Naphtene darin vorfinden. Durch die folgende Untersuchung ist diese Muthmassung bestätigt worden, auch liess sich die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoffen darthun²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1816 und 22, 592.

²⁾ Näheres hierüber siehe die Inaugural-Dissertation von Theod. Lehmann, Freiburg (Schweiz) 1897.