

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 19.

Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Erdöle.

Von

R. Zaloziecki.

II. Mittheilung.

Veränderungen der Erdöle durch Wärme und Druck.

Die Untersuchungen über die Wirkung von Wärme und Druck auf Erdöle haben so bedeutungsvolle Resultate ergeben, dass ich dieselben gegenwärtig schon, wenn auch nicht in abgeschlossener Form, mitzutheilen beabsichtige, vorzüglich aus dem Grunde, weil selbe geeignet sind, über die Natur der Erdölbestandtheile ein ganz neues Licht zu breiten.

Es hat sich herausgestellt, dass Erdöle durch bloßes Erhitzen (Destillation) und in viel höherem und interessanterem Grade durch Erhitzen unter Druck Veränderungen erleiden, welche bereits in einfacher Weise durch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure stark hervortreten und mithin eine ausgeprägte Veränderlichkeit der die Erdöle zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe an den Tag treten lassen, welche mehr als alle bisherigen Untersuchungen zur Erkennung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle führen können.

Die Untersuchungen zerfallen in zwei Abtheilungen, das Verhalten der Erdöle gegen Schwefelsäure nach der Destillation und nach Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren betreffend.

Das Verhalten gegen Schwefelsäure wurde durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure (gleiche Volumina) in calibrirten und mit Glasstöpseln verschlossenen Röhren in ähnlicher Art, wie früher beschrieben, vorgenommen und die Grenzen der beiden Schichten nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgelesen. Es wurde jeweils in 100cc-Röhren je 50 cc Säure und 50 cc Erdöl geschüttelt und die Resultate auf Procente umgerechnet.

Die Destillation habe ich in Glaskölbchen mit 100 g Erdöl jeweils ausgeführt und das Gesamtdestillat bis 300° nach vollständigem Abtropfen aus dem Auffanggefäß in den Destillationskolben nach dessen

Ch. 97.

Abkühlen zurückgegossen, durch Watte filtrirt und auf diese Weise das betreffende Erdöl in seiner ursprünglichen Mischung wiederhergestellt. Dieses Verfahren hat sich viel besser bewährt als das getrennte Untersuchen des Destillates und Rückstandes, weil letzterer in Folge seiner zähen Beschaffenheit keine stricte Trennung der Schichten zuließ.

Nachstehend sind die Resultate der Einwirkung der Schwefelsäure auf destillirte im Vergleiche zu nichtdestillirten Erdölen mitgetheilt.

Bezeichnung des Rohöles	Durch Schwefelsäure absorbirte Volumprocente des Rohöles in	
	nichtdestillirtem	destillirtem Zustande
Sloboda Rungurska	26,80 Proc.	23,99 Proc.
Krosno	24,20	23,20
Schodnica	11,80	12,40
Balachani	26,20	21,60
Bibi Ejbet	27,40	22,00
Sabuntschi	22,60	18,60

Wie man daraus sieht, ist, entgegen der näherliegenden Annahme, statt eines Zuwachses der durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheile durch Destillation des Erdöles eine Abnahme eingetreten mit Ausnahme des Rohöles von Schodnica. Dieses Rohöl zeichnet sich vor den übrigen untersuchten durch einen geringen Gehalt der absorbirten Bestandtheile aus, indem dieselben nur ungefähr die Hälfte der bei anderen beobachteten ausmachen. Demzufolge macht das Rohöl von Schodnica eine Ausnahme, während es sonst als Regel gelten kann, dass bei der Destillation die Menge der in Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheile eine Abnahme erfährt. Diese Erscheinung war gar nicht vorausszusehen, denn von vornherein war man geneigt, anzunehmen, dass bei der selbst bis 300° geführten Destillation eine Zersetzung mit Bildung ungesättigter Producte Platz greift und mithin eine Anreicherung der in Schwefelsäure löslichen Producte eintreten sollte.

Es tritt auch in der That eine Wirkung in diesem Sinne ein, wie es die folgenden 2 Beispiele beweisen:

Ein aus Erdöl von Sloboda rungurska zwischen den Siedegrenzen 250 bis 300° erhaltenes Destillat von 0,8288 spec. G. bei

15⁰ hat an Schwefelsäure 3,2 Volumproc. abgegeben, bei der Redestillation stieg die Menge der absorbirbaren Bestandtheile auf 4,1 Volumproc., bei der noch 2 mal wiederholten Destillation auf 4,4 Volumproc. und erhielt sich auf dieser Höhe auch während der nächsten zwei Destillationen.

Das Rohöl von Sloboda, unterworfen der dreimaligen Destillation in vorher beschriebener Art, hat weiter keine Abnahme der absorbirten Bestandtheile gezeigt, sondern eine Zunahme, und näherte sich mit 24,63 Volumproc. dem Ausgangsmaterial.

Eine Zersetzung während der Destillation ist daher nicht abzuleugnen, wenn aber trotzdem dieselbe in der Absorptionsfähigkeit nicht zur Äusserung kommt, sondern das Gegentheil eintritt, so sind die Ursachen in anderen Vorgängen zu suchen, welche nicht nur die Zersetzung verdecken, sondern sich auch darüber hinaus Geltung verschaffen. Hervorgehoben muss werden, dass die Wirkungen in diesem Sinne, wie das letzte Beispiel lehrt, nur bei der ersten Destillation auftreten, dass sie sich sozusagen während der ersten Destillation erschöpfen und bei weiteren Destillationen nicht zu beobachten sind.

Unlöslichwerden eines gewissen Procent-satzes Erdölbestandtheile in Schwefelsäure bedingen, so ist dieselbe meiner Ansicht nach dahin zu beantworten, dass es Polymerisationserscheinungen gewisser Erdölkohlenwasserstoffe sind und dass der Übergang in polymerisirte Verbindungen durch Wärme die Natur derselben in diesem Sinne verändert. In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, wie stark Erdölkohlenwasserstoffe zur Polymerisation hinneigen, und es wurde auch dargethan, dass in dem Rückstandöl von der Schwefelsäurebehandlung eine gewisse Menge polymerisirter Verbindungen enthalten ist, welche der Schwefelsäureabsorption entgangen sind. Es ist allgemein bekannt, dass Wärmewirkungen Polymerisationen hervorrufen, und deshalb scheint mir diese Erklärung die zunächstliegende zu sein.

Fractionisirungsergebnisse, in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellt, können theilweise zur Bestätigung dieser Ansicht herangezogen werden, zum mindesten sind dieselben ihr nicht zuwiderlaufend. In diese Tabelle sind nur 3 Rohöle, welche die grössten Unterschiede in der Absorption nach der Destillation zeigen, aufgenommen worden.

Bezeichnung des Rohöles	Fraction 1. bis 150		Fraction 2. 150 bis 200		Fraction 3. 200 bis 250		Fraction 4. 250 bis 300		Fraction 5. Rückstand	
	Rohes	Destillirtes	Rohes	Destillirtes	Rohes	Destillirtes	Rohes	Destillirtes	Rohes	Destillirtes
Sloboda rungurska	8,6	8,7	9,76	9,52	8,38	7,85	13,02	12,81	60,40	61,12
Balachani	2,4	2,39	6,2	5,54	9,5	10,86	16,9	14,2	65,0	67,01
Bibi Ejbet	11,0	11,4	14,1	13,6	14,7	13,4	14,3	13,5	45,9	48,1

Diese Beobachtung ist für die Genesis des Erdöles von grosser Wichtigkeit, weil sie berufen ist, das directe Zeugniß abzulegen wider die Annahme von Destillationserscheinungen innerhalb des Bildungsherd der Erdöle, zum wenigsten wider die Annahme einer bis 300⁰ reichenden Destillationstemperatur.

Wenn ein Versuch maassgebend sein kann, so beweist er, dass diese Temperatur auch 200⁰ nicht erreichen dürfte, denn das Rohöl aus Balachani destillirt bis 200⁰ und der Rückstand mit Destillat vermischt zeigte blos eine Absorption von 24,4 Volumproc., immerhin etwa 2 Volumproc. weniger als das ursprüngliche Rohöl. Dieser Versuch kann auch beweisen, dass die in Rede stehenden Erscheinungen bereits bei 200⁰ oder selbst darunter den Anfang nehmen und mit fortschreitender Temperatur an Ausdehnung gewinnen.

Wenn man nun der Frage näher tritt, welcher Art die Vorgänge sind, welche ein

Man sieht daraus stets Anwachsen des Rückstandes bei der Fractionirung eines bereits destillirten Rohöles, conform der Anreicherung der polymerisirten Bestandtheile darin, doch ist naturgemäss diese Anreicherung keine sehr bedeutende und durch Fehler, welche Fractionirungsanalysen in sich schliessen, verdunkelt.

Vollständig andere Ergebnisse hat die Erhitzung der Erdöle in zugeschmolzenen Röhren ergeben, und statt einer Abnahme der absorbirbaren Bestandtheile hat sich eine sehr beträchtliche Zunahme derselben herausgestellt. Die Röhren wurden mit Rohöl (vollständig wasserfrei) während 3 bis 4 Stunden auf 200⁰ oder 240 bis 250⁰ erhitzt und nach dem Erkalten auf das Verhalten gegen Schwefelsäure in vorher beschriebener Weise geprüft.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Untersuchung.

Bezeichnung des Rohöles	Durch Schwefelsäure absorbirte Volumprocente		
	Gewöhnliches Rohöl	Erhitzt in geschlossenem Rohr	
		auf 200°	auf 240 bis 250°
Sloboda Rungurska	Proc. 26,80	Proc. 27,06	Proc. 20,63
Krosno	24,20	—	63,68
Balachani	26,20	32,9	30,86
Sabuntschi	22,60	—	68,06
Romani	17,85	—	38,19

Wie man daraus sieht, findet mit Ausnahme eines Falles (Rohöl von Sloboda), in den übrigen 4 Fällen eine Zunahme¹⁾ der durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheile und zwar wieder mit Ausnahme eines Falles (Rohöl von Balachani) in sehr ansehnlicher Menge, welche das Zwei- bis Dreifache der ursprünglichen beträgt²⁾. Zur Charakteristik der untersuchten Rohöle ist zu bemerken, dass nur das von Sloboda paraffinirt ist, indem es einen bedeutenden Gehalt an festem Paraffin (9 Proc. 40° Paraffin) aufweist, während die übrigen Rohöle zu den sogenannten paraffinfreien oder, richtiger gesagt, paraffinarmen gehören.

Nach der Auffassung der russischen Chemiker sind die 3 Bakuer Rohöle aus Balachani, Sabuntschi und Romani vorwiegend und zwar hauptsächlich in den höheren Fractionen aus Naphten zusammengesetzt, welche vorerst als hexahydrogenisirte Benzole, in der letzten Zeit als Polymethylen-derivate³⁾ (Tetra und Pentamethylen-derivate) angesprochen werden. Es mag auch daran erinnert werden, dass Markownikow und Ogloblin in seiner ersten grossen Untersuchung über die Kohlenwasserstoffe des russischen Erdöles den grössten Theil derselben einer neuen unbekannten Klasse von Verbindungen von der Form $C_n H_{2n}$

¹⁾ Zu den in der Tabelle enthaltenen Zahlen ist zu bemerken, dass die in der letzten Columne nach 48stündigem Stehen abgelesen wurden; dass es sich jedoch gezeigt hat, dass einige von ihnen beim längeren Stehen sich einigermaassen verkleinert haben. Ob das in Folge einer gründlicheren Scheidung der beiden Schichten, Öl und Säuretheer, geschehen ist oder aber durch nachträgliche Zersetzung, kann ich nicht entscheiden.

Der Gleichmässigkeit halber wurden jedoch alle Beobachtungen nach 48stündigem Stehen abgelesen.

²⁾ Dazu ist zu bemerken, dass zwischen dem Erhitzen und der Behandlung mit Schwefelsäure eine verschiedene Zeitdauer in einzelnen Fällen verflossen war. Das 2. und 4. Rohöl wurde nach dem Erkalten gleich der Schwefelsäurebehandlung unterworfen, die anderen erst am zweiten Tag. (Mittlerweile eingetretene Polymerisation?)

³⁾ Aschau: Chem. Ztg. 1897, 242. Markownikow: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, 1214, 1222. Siehe auch Zelinsky, das. 1895, 780, 1896, 214, 729.

zugezählt und dieselben mit dem Namen Naphtene bezeichnet haben.

Einige Rohöle galizischer Provenienz zeigen gleichfalls eine grosse Analogie mit den typischen Bakuer Ölen, und zwar sind es, soweit meine Erfahrungen reichen, nur diese Gattungen, welche kein oder richtiger gesagt wenig Paraffin enthalten. Auf dieses Verhalten habe ich früher die Aufmerksamkeit gelenkt und hervorgehoben⁴⁾, dass es unzulässig ist, die Rohöle je nach ihrer Provenienz in russische und galizische bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres chemischen Verhaltens zu scheiden, vielmehr soll die Unterscheidung zwei Gruppen von Rohölen auseinanderhalten, nämlich eine Gruppe, die paraffinigen, und die zweite, die naphtenigen Rohöle. Diese Auffassung ist nicht etwa so zu verstehen, dass Rohöle der ersten Gruppe ausschliesslich oder auch vorwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen und die der zweiten ausschliesslich aus Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen, sondern es soll heissen, dass in den ersteren Rohölen selbst in den höheren Fractionen ansehnliche Mengen von Paraffinen auftreten, während in den letzteren dieselben quantitativ sehr zurücktreten. Zwischenglieder werden die beiden Gruppen verbinden, so dass eine ausgesprochene Zusammengehörigkeit nur von dem Hervortreten deutlicher Merkmale abhängig sein kann.

Von diesem Standpunkte beurtheilt findet man auf galizischen Petroleumterrains öfters Rohöle, welche entschieden in die Kategorie der naphtenigen gehören, neben anderen von ihnen erheblich verschiedenen paraffinigen, und dasselbe dürfte bei der Beurtheilung des russischen Vorkommens (nicht des Bakuer Districtes allein) ceteris paribus auch der Fall sein. Naphteniges Öl in Galizien, nach dem früher Auseinandergesetzten paraffinarmes, liefert unter anderen eine ganze Gruppe Petroleumpositionen, die sich um Krosno lagern, und daher wird es weniger verwundern, das Rohöl von Krosno bei seinem Verhalten gegen Druck in einer Reihe mit russischen Rohölen von Baku zu finden, während das stark paraffinige Rohöl von Sloboda ein gegentheiliges Verhalten aufweist.

So viel glaubte ich vorausschicken zu müssen, um den Unterschied der Erscheinungen in den letzten Versuchen zu erklären. Es war das meiner Meinung nach nothwendig, um hinzuweisen darauf, dass nur die paraffinarmen d. h. vorwiegend aus an-

⁴⁾ Dingl. 1894, 293, 5, 114. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, 2081.

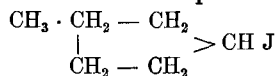
deren dem Kohlenstoffgehalt nach schwereren und einer opportunen Auffassung zufolge „Naphtene“ genannten Kohlenwasserstoffe Wandlungen erfahren, welche Änderungen ihres chemischen Verhaltens, speciell der Schwefelsäure gegenüber, bedingen. Diese Änderung in dem Verhalten zur Schwefelsäure kann nur so aufgefasst werden, dass eine gewisse Gruppe (oder ein Theil derselben) von Kohlenwasserstoffen, welche normal in Erdölen einen gesättigten Charakter besitzen, beim Erhitzen unter Druck in ungesättigte Verbindungen übergehen. Dass es nicht Paraffinkohlenwasserstoffe sind, ist beinahe selbstverständlich, denn die angewendete Temperatur von 250° liegt tief unterhalb der Grenze der Zersetzung der Paraffine, wie solche bei den Spaltungen Thorpe und Young's⁵⁾ und neuerdings in den pyrogenen Reactionen Haber's⁶⁾ ins Spiel kommen. Der Charakter des Zerfalls der Paraffine als Spaltung des Molecüles unter Wasserstoffverschiebung und Bildung eines paraffinischen und olefinischen Sprengstückes ist an eine viel höhere Temperatur gebunden, welche bei Haber in der beginnenden Rothglut, bei den Spaltungen Thorpe und Youngs in den Destillationstemperaturen von Paraffin unter Druck, demnach in den Grenzen 400 bis 500° ihren Ausdruck haben. Eine analoge Spaltung von Paraffinen bei 250° nicht überschreitenden Temperaturen gehört daher nicht in den Bereich von Wahrscheinlichkeit, umso mehr als selbst die hochmolecularen Paraffine ohne Zersetzung destillirt werden können. Bei der Erhitzung von Erdölen auf 250° treten, und das ist von grosser Wichtigkeit für die Beurtheilung der Vorgänge, keine Gase auf, denn die Röhren zeigen beim Öffnen keinen Druck.

Aus diesen Gründen sind beim Erhitzen von Erdölen in geschlossenen Röhren, zum wenigsten bis zu der Grenze von 250° , nicht Spaltungen von Kohlenwasserstoffen, sondern intermoleculare Umlagerungen, Isomerisationen, vorauszusetzen, und zwar in dem Sinne, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe (nicht der Paraffinreihe gehörig) in ungesättigte übergehen.

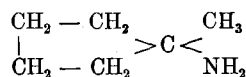
Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse von dem Baue organischer Verbindungen ist die nächstliegende Annahme die, dass von diesen Änderungen Naphtene, d. h. die der Formel $C_n H_{2n}$ entsprechenden Kohlenwasserstoffe, von ringförmiger Structur, d. h. die mit Olefinen isomeren Polyme-

thylene getroffen werden und hierbei durch Umlagerung in Olefine selbst übergehen, doch soll diese Erklärung durchaus nicht ausschliessen, dass zwischen Naphtenen und Olefinen ein anderes Isomerieverhältniss, als das durch die Structur zum Ausdruck gebrachte besteht. Berthelot⁷⁾ und nach ihm Tanatar⁸⁾ stellen einen neuen Begriff von Isomerie auf, den Berthelot mit dem Namen dynamische Isomerie belegt, für den Fall eines verschiedenen Energievorrathes der Isomeren. Das Isomere mit grösserem Energievorrathe geht beim Erhitzen gewöhnlich in das energieärmere Isomere über; so geht Maleinssäure beim Erhitzen in Fumarsäure über und ebenso wandelt sich nach Tanatar das Trimethylen beim Erhitzen über 400° , begleitet von einer Wärmeentwicklung von $7,7$ Calorien theilweise in Propylen um. Aus diesem Grunde ist es unter diesen neuen Begriff der dynamischen Isomerien einzureihen.

Jedenfalls ist experimentell der Übergang des durch sein Verhalten gegen Brom und Schwefelsäure vom Propylen unterschiedenen Isomeren $C_3 H_6$ in Propylen durch Erhitzen bewiesen und gestattet die Analogie auch auf die höheren Glieder, der durch ihr chemisches Verhalten von den Olefinen unterschiedenen Reihe $C_n H_{2n}$, welche mit dem Collectivnamen Naphtene, alias Polymethylen oder Cycloolefine umfasst wird, auszudehnen. Diese Analogie erleichtert im vorliegenden Fall die fast allgemeine Beobachtung, dass Umwandlungen in den höheren Gliedern der Reihe mit einer viel grösseren Leichtigkeit und bei geringeren Anlässen erfolgen als in den Anfangsgliedern, besonders, wenn sich die Beziehungen erstrecken auf tertiär gebaute Verbindungen. Ein unlängst von Markownikow⁹⁾ aus der Pentamethylenreihe speciell mitgetheiltes Beispiel illustriert diese Verhältnisse. Nach ihm entsteht aus β -Amidomethylpentamethylen oder dem entsprechenden Jodid:



beim Erhitzen mit JH bei nicht mehr als 250° Methylpentamethylen neben geringer Menge von Condensationsproducten, dagegen erleidet das tertiäre Amin



⁷⁾ Recherches sur le Triméthylène et sur le Propylène et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène; l'isomerie dynamique, *Compt. rend.* (1894) 118, 1123.

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 1297.

⁹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1897, 1214.

⁵⁾ Ann. chem. Pharm. 165, 1.

⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 2691.

unter denselben Bedingungen eine weit tiefere Umwandlung, indem es in eine Verbindung mit offener Kette übergeht. Er bemerkt hierzu, dass Condensationsproducte entstehen, wenn die Bedingungen der Reaction zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen günstig sind.

Hexamethylenverbindungen sollen sich anders verhalten, denn in einer anderen Arbeit¹⁰⁾ heisst es, dass eine hohe Temperatur keine isomerisirende Wirkung auf Hexamethylenverbindungen ausübt.

Es wäre vorzeitig, ehe weitere Erfahrungen vorliegen, ein definitives Urtheil über diese auf jeden Fall interessanten Erscheinungen zu fällen, es soll daher mit allem Vorbehalt die Wahrscheinlichkeit der Deutung dieser Erscheinungen in dem Sinne einer Isomerisation der den Olefinen isomeren Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ von anscheinend gesättigtem Charakter (event. auch der kohlenstoffreicheren) beim Erwärmen unter Druck im Sinne des Überganges in ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgesprochen werden. Nicht ausgeschlossen ist auch ein der Polymerisation entgegengesetzter Vorgang beim Erhitzen der Erdölkohlenwasserstoffe unter Druck.

Die Untersuchungen über das chemische Verhalten der Erdöle werden weiter im Sinne des Studiums der Gesamteigenschaften bei chemischen Umsetzungen und Veränderungen der Erdöle fortgesetzt.

Landesversuchsstation f. d. Petroleumindustrie.
Lemberg, Juli 1897.

Zur Theorie der Erdölbildung.

Von

Dr. D. Holde.

In meinen seit dem Jahre 1892 in der Chemikerzeitung veröffentlichten Jahresberichten über die „Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphtaproducte“ habe ich mehrfach bei Besprechung der verschiedenen Anschauungen über die Entstehung des Erdöls auch die Engler-Höfer'sche Theorie der Erdölbildung erwähnt. Es ist bekannt, dass die Eigenart dieser durch Höfer geologisch begründeten, durch Engler experimentell unterstützten Theorie die Annahme thierischer Reste (Leichenwachs) als Ausgangsmaterial für die Erdölbildung bildet. Ochsenius, dem wir ebenso wie Peckham, Zaloziecki, Heussler u. A. bemerkens-

werthe Beiträge zur Unterstützung dieser Theorie verdanken, hat nun wiederholt, nämlich im Jahre 1892¹⁾ und ganz kürzlich²⁾, Einspruch dagegen erhoben, dass ich von einer Engler-Höfer'schen Theorie der Erdölbildung gesprochen habe. Es scheint, als ob er nur eine Ochsenius'sche oder Ochsenius-Engler'sche Theorie der Erdölbildung als zu Recht bestehend anerkennen will. Seinem ersten Einspruch habe ich eine kurze Erwiderung folgen lassen³⁾, während Höfer in einer ausführlicheren Abhandlung⁴⁾ die damaligen Einwände von Ochsenius gegen die von mir gewählte Benennung widerlegt hat. Trotz alledem hält es Ochsenius für angezeigt, gegen die Bezeichnung Engler-Höfer'sche Theorie nochmals in verschärfter Form zu protestiren; er betrachtet es jetzt angesichts der Thatsache, dass schon andere, z. B. Murchison, auch Ochsenius u. s. w. vor Höfer den animalischen Ursprung des Erdöls angedeutet bez. befürwortet haben und Höfer selbst den Zusammenhang zwischen Erdölbildung und Salinismus in Abrede gestellt habe, für unverständlich, dass man immer noch von einer Engler-Höfer'schen Theorie der Erdölbildung spreche. Um nun nicht durch Stillschweigen den Anschein zu erwecken, als ob dem erneuten Protest von Ochsenius eine gewisse Berechtigung zuzuschreiben wäre, sehe ich mich veranlasst, nochmals an der Hand bekannter Thatsachen die Anrechte Höfer's und Engler's an der sog. Engler-Höfer'schen Theorie darzulegen.

Wie Höfer⁵⁾ und Engler⁶⁾ selbst hervorheben, haben zahlreiche Forscher vor ihnen auf den animalischen Ursprung des Erdöls hingewiesen; so hat Leopold von Buch in den dreissiger Jahren für das Bitumen des schwäbischen Liasschiefers diese Ansicht ausgesprochen, Murchison hat 1830 den animalischen Ursprung des Erdöls „angedeutet“, Bertels, F. St. Hunt, Credner u. A. haben die gleiche Ansicht für kaukasisches, kanadisches, norddeutsches Erdöl u. s. w. ausgesprochen. Im Jahre 1877 hat Höfer zuerst für das pennsylvanische Petroleum auf den animalischen Ursprung hingewiesen⁷⁾. Nach ihm haben Zinken, Paul, Tietze, Ochsenius⁸⁾, Pfeiffer, Peckham die gleiche Anschauung vertreten. Ochsenius

¹⁾ Chemztg. 1892, 1181.

²⁾ dsgl. 1897, 621.

³⁾ dsgl. 1893, 981.

⁴⁾ dsgl. 1892, 1859.

⁵⁾ Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1888, Verlag von Vieweg & Sohn.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1816; 22, 592.

⁷⁾ Petroleumindustrie Nordamerikas.

⁸⁾ Natur 1882, S. 350.

¹⁰⁾ Das. S. 1222.