

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 30.

24. Juli 1908.

### Die Entstehung des Erdöls<sup>1)</sup>.

Von C. ENGLER, Karlsruhe.

(Eingeg. d. 1516. 1908.)

Seit etwa zwei Jahrzehnten ist über die Frage der Entstehungsweise des Erdöls so viel gearbeitet, experimentiert und noch mehr geschrieben worden, daß man fast Anstand nehmen muß, in einem Kreis von Fachgenossen über diesen Gegenstand auch noch einen besonderen Bericht zu erstatten.

Immerhin jedoch darf ich vielleicht die Hoffnung hegen, daß manchem von Ihnen in dem Gewirre sich widersprechender Meinungen der Eintritt einer unverkennbaren Klärung während des letzten Jahres entgangen ist, und daß wir uns in der Entwicklung dieser Frage auf einem Punkte befinden, der es rechtfertigt, über die Ergebnisse des bisherigen Kampfes eine kurze Rückschau zu halten.

Wir haben es in der Kontroverse der Bildungsfrage des Erdöls, abgesehen von der kosmischen Hypothese, wonach das Erdöl sich aus dem Weltraum auf unserem Planeten verdichtet haben soll, hauptsächlich mit zwei Entstehungstheorien zu tun, der anorganischen und der organischen.

Der Vater des Gedankens, daß das Erdöl sich aus anorganischem Material gebildet habe, scheint Alexander von Humboldt gewesen zu sein. Aus dem Auftreten einer Erdölquelle unweit gewaltiger heißer Quellen in Südamerika zog er den Schluß, daß es sich bei jener um ein Produkt der Destillation aus Urgestein handle. Ähnliche Ansichten tauchten in der Folge wiederholt auf, doch erst Berthelot suchte (1866) den chemischen Vorgang dabei zu deuten durch die Annahme der Bildung von Acetylenmetallen aus Kohlensäure und Alkalimetall und dann von Acetylen und Erdöl durch weitere Einwirkung von Wasserdampf bei hohen Temperaturen, während i. J. 1877 Mendelejeff — fast gleichzeitig mit ihm Cloez — seine Theorie der Bildung des Erdöls durch Einwirkung von Wasser auf heiße Metallcarbide des Erdinneren begründete. Später trat auch Moissan für diese Hypothese ein, und ebenso auf Grund ihrer klassischen Versuche Sabatier und seine Mitarbeiter Senechers und Mailhe. Die beiden ersten stellten folgendes fest: 1. Leitet man Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff bei mäßiger Temperatur über Nickel, Kobalt oder Eisen, so bilden sich neben Äthan flüssige erdölähnliche Nebenprodukte von der Beschaffenheit des pennsylvanischen, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen bestehenden Erdöls. 2. Die durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Nickel bei 200° entstehenden

Kohlenwasserstoffe geben bei weiterer Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel ein dem kaukasischen Erdöl nahekommandes, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes Produkt. 3. Wird das nach 1. dargestellte Produkt nachträglich mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel oberhalb 300° hydriert, so resultiert ein Öl von der Beschaffenheit des galizischen Erdöls, welches dehydrierte Cyclohexane, also ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe enthält. 4. Durch Überleiten von Acetylen mit unzureichendem Wasserstoff über Nickel erhält man ein Öl, welches zwischen dem pennsylvanischen und kaukasischen Erdöl steht. Aus diesen Versuchen wird die Annahme abgeleitet, daß das Erdöl in folgender Weise gebildet worden sei: Im Erdinneren entwickelten sich durch Eindringen von Wasser und Zusammentreffen mit den freien Metallen der Alkalien und Erdalkalien, oder deren Carbiden, Wasserstoff und Acetylen, welche Gase dann bei ihrem Empordringen durch Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, katalytisch vereinigt und je nach relativen Mengen- und Temperaturverhältnissen zu Erdölen verschiedenen Charakters umgewandelt wurden.

Auch diese vollkommenste der anorganischen Hypothesen, durch welche in verständlicher Weise die Entstehung der verschiedenartigen natürlichen Erdöle gedeutet wird, erscheint neuerdings nicht mehr haltbar, weil damit eine annehmbare Erklärung für die Bildung der in den meisten Erdölen nachgewiesenen stickstoffhaltigen Basen nicht gegeben werden kann, vor allem aber auch, weil das bei fast allen natürlichen Erdölen konstatierte optische Drehungsvermögen nach den bis jetzt bekannten Tatsachen einem Aufbau aus inaktiven Ausgangsstoffen widerspricht. Solange es deshalb nicht gelingt, die theoretisch zwar nicht als unmöglich zu bezeichnende, experimentell jedoch bisher wiederholt, aber vergeblich versuchte Synthese irgend einer Verbindung mit optischem Drehungsvermögen aus nicht aktivem Ausgangsmaterial durchzuführen, muß die Hypothese der Entstehung des Erdöls auf anorganischem Wege als unhaltbar bezeichnet werden.

Da es aber früher an einer plausiblen Erklärung der chemischen Vorgänge bei der Umwandlung von pflanzlicher und noch mehr von tierischer Substanz in Erdöl fehlte, so erfreute sich, ehe man von dem allgemeinen Stickstoffgehalt und der optischen Aktivität desselben Kenntnis hatte, insbesondere die von Mendelejeff aufgestellte und näher begründete Hypothese der Bildung aus Wasser und Metallcarbiden in den achtziger Jahren bei den Chemikern lebhaften Anklangs, und wenn auch manche derselben an der Annahme organischen Ursprungs festhielten, so waren es doch vor allem die Geologen, und unter diesen ganz besonders Hoeffe, welche mit Zäigigkeit die letztere An-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der Festsetzung der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena, am 11. Mai 1908.

sicht verteidigten. Dem damaligen Stand geologischer Forschung entsprechend, sprach man sich vorwiegend für tierischen Ursprung aus.

Damit sah sich der Chemiker in jener Zeit vor die Frage gestellt, wie denn überhaupt aus Tierleichen sich Petroleum bilden könne; war es doch für ihn nicht zu verstehen, wie aus der stickstoffreichen Tiersubstanz das nach damaligem Stand unserer Kenntnisse zumeist stickstofffrei oder doch sehr stickstoffarme Erdöl entstanden sein sollte, während man andererseits wußte, daß bei der pyrogenen Zersetzung tierischer Stoffe stets ein an stickstoffhaltigen organischen Basen reiches Öl erhalten wird, wovon ich mich auch durch die von M. Albrecht freundlichst ausgeführte Destillation von getrockneten Fischen und Muscheln überzeugt hatte.

Diese Tatsache in Verbindung mit der weiteren, daß Fette und Wachse, auch tierische Fette, sich durch große Beständigkeit auszeichnen — man denke an die Fettreste fossiler Knochen, ferner an Adipocire (Leichenwachs) u. a. — führte mich auf den Gedanken, daß man bei der Metamorphose der Erdölbildung aus tierischem Material zwei Phasen unterscheiden müsse: Die Zerstörung und Beseitigung der stickstoffhaltigen Substanzen und anderer Nichtfettstoffe durch fermentative Wirkungen (Fäulnis) und darauf erst die Überführung der Fettreste in Erdöl.

In analoger Weise hat man später dann auch die Umwandlung pflanzlichen Materials erklärt: Zuerst Zersetzung der Cellulose, Proteine und anderer vergänglicher Stoffe durch Fermentwirkung und dann Übergang der verbleibenden Fett- und Wachsreste in Erdöl. Diese Annahme fand eine Stütze durch die Untersuchungen Krämers über das Seeschlickbitumen, sowie auch durch unseren Befund, daß in dem schon in Fäulnis begriffenen Schlamm einer Ölalge (Wasserblüte, *Mykrocystis flos aqua*) des Wannsee bei Berlin, der Fettgehalt von 15,7% infolge fortgesetzter Fäulnis auf 20% stieg, eine Beobachtung, die durch die mir brieflich mitgeteilte Feststellung meines Mitarbeiters Goedick bestätigt wurde, welcher in ganz frischen Wasserblütenalgen eines Wassertümpels bei Trencséu (Ungarn) 10%, in einer schon in Zersetzung begriffenen Probe 18% Fett nachwies.

Nicht ohne Belang für die weitere Klarstellung der Frage des Übergangs von Fettresten in Erdöl ist es dann gewesen, daß es i. J. 1888 gelang, tierische Fette (zuerst Fischtran, später auch andere tierische und auch pflanzliche Fette) und ebenso synthetisch dargestellte Glyceride sowie freie Fettsäuren durch Erhitzen unter starkem Druck in ein Kohlenwasserstoffgemisch von den allgemeinen Eigenschaften des Erdöls in fast theoretischer Ausbeute überzuführen<sup>2).</sup>

Nachdem damit die Bildungsmöglichkeit von Erdöl aus organischen Resten von chemischen Gesichtspunkten aus dargetan war, wandten sich auch die meisten Chemiker wieder von der Mendelejeffschen Hypothese ab und der organischen zu.

Bald darauf setzte aber eine neue Diskussion ein über die Frage, ob pflanzliche oder tierische

Reste das Material für die Bildung des Erdöls geliefert haben.

Bei der „vegetabilischen Hypothese“ hat man zu unterscheiden zwischen den älteren Ansichten, nach denen eine Makroflora des Binnenlandes, und daraus gebildete Kohlen (Steinkohlen usw.) das Rohmaterial abgaben, und der neueren, in erster Reihe auch durch G. Krämer vertretenen Annahme, wonach es ganz besonders Wasser- und Sumpfpflanzen (Diatomeen und Algen verschiedenster Art) usw. gewesen sind, aus denen das Erdöl entstanden ist. Mußte unter dem Gewichte sowohl geologischer als chemischer Gründe jene ältere Annahme aufgegeben werden, so läßt sich die Möglichkeit der Bildung des Erdöls nach der neueren Annahme, d. h. aus Algen, Diatomeen usw. nicht bestreiten und die namhaftesten Forscher, welche sich mit dieser Frage befassen, neigen derzeit zu der Ansicht, daß tierische und pflanzliche Stoffe als Rohmaterial des Erdöls anzunehmen sind.

Aber auch für die Annahme tierischer Reste als Ausgangsmaterial darf nicht in erster Linie die Makrofauna in Anspruch genommen werden, sondern, worauf zuerst O. N. Witt hinwies, vor allem auch die Mikrofauna des Meeres und brackiger Wasser in der Nähe des Meeres, in Buchten und Seen. Der Einwand fehlender tierischer Massenreste ist hinfällig angesichts der gewaltigen Ablagerungen solcher Reste verschiedenster Art wie Foraminiferenschlamm, Korallenstücke, Radiolarienschlamm, Schnekkensand, Fischschiefer usw. und der massenhaften marinen Weichtiere, des Planktons u. a., die das Meer beleben, deren sichtbare Reste aber naturgemäß fehlen. Gerade so gut, wie nur unter besonderen Verhältnissen ein relativ kleiner Teil der vergangenen Flora früherer Epochen zu Steinkohle wurde, so konnte auch nur unter besonderen Bedingungen ein kleiner Teil der Gesamtfauna jener Vorzeiten in Bitumen und schließlich in Erdöl übergehen.

Es darf als selbstverständlich gelten, daß die „Fettstoffe“ im weitesten Sinne, also feste und flüssige Fette (Öle), Wachse und Fettwachse, zu der Bitumen- und Erdölbildung heranzuziehen sind, und daß zu diesen auch noch andere Dauerstoffe der Pflanzen- und Tierwelt, wie Harze, Balsame usw., worauf besonders Zaloziecki hinweist, ferner nach Neuberg Fettsäuren, die sich aus Proteinstoffen gebildet haben, endlich auch Cholesterine, Gerbsäuren usw. hinzutreten; Hauptsache bleibt: die stickstoffhaltigen Stoffe durch vorausgehende Fäulnis auszuschalten, weil fast immer nur minimale Mengen Stickstoff in den Erdölen enthalten sind, und ebenso die Kohlehydrate (Cellulose, Stärkemehl usw.), weil diese bei der Bituminierung Kohle ausscheiden, die weder im Erdöl enthalten ist, noch auch in Form fossiler Kohlenlager in genetischer Beziehung zu dem Vorkommen des Erdöls in der Natur steht. Daß die Kohlehydrate trotzdem indirekt an der Erdölbildung dadurch beteiligt sein können, daß sie durch Mikroorganismen aufgezehrt und teilweise in Fett umgewandelt werden, habe ich wiederholt angeführt<sup>3).</sup> Grund-

<sup>2)</sup> Engler, Berl. Berichte 21, 1824 (1888).

<sup>3)</sup> „Petroleum“ II, 852; auch Engler: „Die neueren Ansichten über die Entstehung des

sätzlich ist es aber vom chemischen Standpunkte aus gleich, ob Kohlehydrate von Mikroorganismen, z. B. Bakterien, oder von Makroorganismen, z. B. von Sauriern und Fischen, oder endlich von Foraminiferen, Radiolarien usw. in Fett umgewandelt werden, ehe sie in Erdöl übergehen. Fett bleibt in allen Fällen das nächste Ausgangsmaterial.

Gegen meine Ansichten der Bildungsweise des Erdöls sind von verschiedenen Seiten Einwendungen erhoben worden, die zum Teil auf mißverständlicher Deutung oder unrichtiger Wiedergabe meiner Versuche beruhen; zum Teil sich bei genauer kritischer Prüfung der bei der Bildungsmetamorphose in Betracht kommenden Verhältnisse erledigen. So wurde schon wiederholt bemängelt, die bei meinen Versuchen herrschenden Temperaturen (350—400°) könnten für die natürlichen Prozesse nicht in Betracht kommen, weil man dabei auf Grund unserer geothermischen Tiefenstufen (33 m für je 1°) in zu groÙe Tiefen gelange (nach *Stahl* z. B. 30 000 Fuß). Es ist aber bekannt (*Arhenius*, Lehrb. d. kosm. Physik I, 2791; auch *Königsberger*, „Umschau“ 11, 149), daß diese Stufen keineswegs durchweg so groß sind. *Graf Mandelstohl*<sup>4</sup>) z. B. gibt für Neuffen in Württemberg eine Tiefenstufe von nur 11,1 m, *Pilla*<sup>5</sup>) für die Braunkohlengrube von Monte Massi in Toskana 13,7 m an. *Höfer*<sup>6</sup>) fand in der Nähe des Braunkohlenflözes von Osseg 5,1 m und *Dauere*<sup>7</sup>) im Tertiär des Erdöllagers von Pechelbronn im Elsaß 12,2 bis 8,2 m, bei *Kutzenhausen* von 7 m; auch nach den neuesten Messungen von *Werwicks* gehen im Pechelbronner Ölrevier die Tiefenstufen ausnahmsweise bis auf 5 m herunter. Damit kommt man auf weit geringere Tiefen als die oben angenommenen. *J. F. Hoffmann* macht außerdem noch darauf aufmerksam, daß man in früheren Perioden bei noch geringerer Abkühlung der Erde mit Wärmestauungen und also rascheren Temperatursteigerungen in der Tiefe zu rechnen hatte, sowie auch mit der stärkeren Sonnenwirkung unter einer Wasserdampfatmosphäre und mit durch dynamische Vorgänge verursachter Reibungswärme.

Aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung der Erdöle muß aber auch auf verschiedene Temperaturen bei deren Bildung geschlossen werden. So ist es z. B. aus chemischen Gründen, insbesondere zufolge des hohen Naphthengehalts wahrscheinlich, daß bei der Endbildung des Erdöls von Baku höhere Temperatur und größerer Druck mitgewirkt haben als bei dem pennsylvanischen.

Bezüglich der in den Erdschichten zur Wirkung kommenden Drucke darf nicht, wie es beispielsweise von *O. Lang*<sup>8</sup>) geschieht, nur mit der durch die auflagernden Horizontalschichten der Erdmasse bewirkten Last gerechnet werden, auch nicht —

Erdöls“, S. 13. Hinsichtlich der Gründe, welche für und wider die Beteiligung der einzelnen Bestandteile tierischer und pflanzlicher Reste an der Bildung des Erdöls sprechen, sei auf diese Publikationen verwiesen.

<sup>4</sup>) N. Jahrb. f. Min. 1844, 440.

<sup>5</sup>) Compt. r. d. Acad. d. sciences 1843, 1319.

<sup>6</sup>) Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 49, 251.

<sup>7</sup>) Compt. r. d. Acad. d. sciences 117, 268.

<sup>8</sup>) „Glückauf“, Essen 1895, Nr. 29, 30, 31.

in Relation dazu — mit den zurzeit in diesen Zonen herrschenden Temperaturen<sup>9</sup>), es kommen vielmehr ganz besonders auch die Seitendrucke in Betracht, welche durch Faltungen, Verwerfungen usw. in Wirksamkeit treten, und die sicherlich mit sehr bedeutenden Temperatursteigerungen in Verbindung stehen.

Von Interesse ist in dieser Beziehung die von Scheithauer<sup>10</sup>) gemachte Wahrnehmung, daß beim Brikettieren der Braunkohle unter einem Druck von 1200—1500 Atm. die Temperatur der Masse auf 80—100° steigt, und dabei oftmals „Klebrigwerden“ und Zersetzung des Bitumens eintritt.

G. Wepfer<sup>11</sup>) berechnet diese Faltungsdruckkraft für die Alpen auf das 1720fache der Druckfestigkeit des Granits, welche pro 1 qcm ca. 1000 kg (also ca. 1000 Atm.) beträgt. Nach der isostatischen Theorie von Prat<sup>12</sup> sind die Erdmassen in allen Radialrichtungen gleich. Unter den Erhebungen der Gebirge müssen sich deshalb Defekte, unter den Vertiefungen (Meeresgrund) Verdichtungen befinden, und letztere treten naturgemäß häufig auch längs der Gebirge an der Grenze gegen die Täler usw. auf, wie z. B. solche durch neueste Messungen auch längs des oberen Schwarzwaldes festgestellt ist. Bei eintretender Verwerfung schieben sich deshalb oftmals obere Schichten über die unteren, der Gegendruck löst sich hier aus, während er darunter selbstverständlich weiter besteht. Daß solche Verschiebungen und dynamische Wirkungen, die nach den neueren seismischen Messungen viel häufiger eintreten, als man bisher annahm, oft auch von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet sind, liegt auf der Hand. Und diese Vorstellung steht in Übereinstimmung mit dem Vorkommen des Erdöls längs großer Gebirgszüge, womit keineswegs in Widerspruch steht, daß lokal das Erdöl aus tieferen Schichten auch in die Rückenregionen von Schichtensätteln gelangen kann, ohne ein Destillat aus dem Erdinnern zu sein.

Bei allen diesen Betrachtungen über die natürlichen Bedingungen der Temperatur, welche die Umwandlung pflanzlicher und tierischer Restsubstanz in Erdöl herbeiführen, darf nicht vergessen werden, daß Temperatur und Zeit in der Bildung eines Gleichgewichts sich kompensieren, und daß somit eine bei höherer Temperatur rasch verlaufende Reaktion in langer Zeit auch bei niedriger Temperatur vor sich gehen und zu demselben Endprodukt führen kann.

Auch der gegen meine Auffassung wiederholt erhobene Einwand, das Erdöl könne nicht durch Destillation entstanden, sondern müsse an Ort und Stelle und auch, wenn es gewandert sei, jedenfalls ohne Destillation gebildet sein, ist hinfällig, da ich gleich bei meinen ersten Versuchen sowohl Fette als auch freie Fettsäuren durch Erhitzen im Druckrohr ohne Destillation in Petroleumkohlenwasserstoffe umgewandelt und die Möglichkeit eines solchen Überganges ins Auge gefaßt habe.

<sup>9</sup>) Selbstverständlich nehmen auch wir an, daß das von Lang herangezogene Erdöl nicht in den 80—90 m tiefen Ölsanden entstanden ist.

<sup>10</sup>) „Braunkohle“, 1. Jahrg. Nr. 13.

<sup>11</sup>) Nähreres siehe Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. Zürich 50, 135 (1905).

In der Tat scheint in der Natur der eine wie der andere Fall der Erdölbildung vorzuliegen.

Über die chemischen Umwandlungen, denen die organische Substanz bei ihrem Übergang zu Erdöl unterliegt, lassen sich nur Mutmaßungen aufstellen. Je nachdem diese Frage von dem Geologen oder Chemiker aufgegriffen wird, kann ihre Beantwortung verschieden ausfallen. Der Geologe darf sich damit begnügen, unter Voraussetzung eines bestimmten Ausgangsmaterials von einem ganz allmählich verlaufenden Umwandlungsprozeß von Fett in Erdöl zu sprechen. In dieser Beziehung hat P ot o n i é<sup>12)</sup> in zutreffender Weise die Unterschiede zwischen B i t u m i n i e r u n g s p r o z eß, der von einer Wasserfauna und -flora über die Sa-propel- oder Faulschlammgesteine zu Petroleum führt, und I n k o h l u n g s p r o z eß, durch welchen Land- und Sumpfpflanzen über die Humusgesteine in Braunkohle und Steinkohle übergehen, gekennzeichnet. S t r e m m e und S p ä t h<sup>13)</sup> haben den Abbau mit zunehmendem Alter der Schichten insoweit summarisch verfolgt, als sie bei abnehmendem Sauerstoffgehalt für erstere (Sapropele) Zunahme, für letztere (Humusstein) Abnahme des Wasserstoffgehalts im Verhältnis zum Kohlenstoff nachwiesen.

An den Chemiker treten aber noch weitere Fragen über die inneren Vorgänge der Umwandlungsmetamorphose, den Mechanismus der Reaktionsfolge, heran, deren Beantwortung man von ihm mit Recht verlangt. Von meinen dahingehenden ausführlichen Ausführungen<sup>14)</sup> seien hier nur die wichtigeren Ableitungen wiedergegeben.

Die erste Phase des Bituminierungsvorganges besteht in einem Gärungs- oder Fäulnisprozeß, zufolge dessen die Eiweißstoffe und die pflanzlichen Zellsubstanzen in der Hauptssache verschwinden. Nur die Fettstoffe (inkl. Wachse) und geringe Mengen anderer Dauerstoffe, darunter vielleicht auch geringe Mengen von Fettsäuren aus Eiweißkörpern, blieben übrig.

Es folgte als zweite, teilweise wohl schon neben der ersten verlaufende Phase, die Verseifung der Fettrglyceride unter Ausscheidung der freien Fettsäuren durch die Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder auch von beiden. Inwieweit auch die Wachsester ganz oder teilweise hydrolytisch aufgespalten werden, bleibt vorerst dahingestellt. Vorhandene Reste in manchen Roherdölen weisen auf nicht vollständige Zersetzung.

Als dritte Phase dürfte dann die Abspaltung von Kohlensäure aus den Säuren oder Estern, von Wasser aus Alkoholen, Oxyäuren usw. einsetzen, zunächst unter Zurücklassung von hochmolekularen noch mit sauerstoffhaltigen Resten vermischten Kohlenwasserstoffgemischen, wie solche zuerst von Z a l o z i e c k i (Ozokerit), sowie von K r ä m e r (Seeschlickbitumen) als mögliche Zwischenprodukte angenommen worden sind.

<sup>12)</sup> Jahrb. d. Preuß. Geol. Land. Anst. u. Bergak. 25, 342 (1904).

<sup>13)</sup> Diese Z. 11, 1841 (1898).

<sup>14)</sup> „Petroleum“ II, 849 u. f. (1906/07). „Die neueren Ansichten über die Entsteh. d. Erdöls“ 13; Vortrag auf d. III. internat. Petrol.-Kongreß, Bukarest 1907. Verhandl. d. Naturwissensch. Vereins Karlsruhe 20, 10.

Nun erst folgt in einer weiteren Phase die Bildung des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches des Erdöls, wobei eine gewaltsame Reaktion unter Zersplitterung der hochmolekularen Zwischenprodukte in leichtflüchtige bis gasige Produkte angenommen werden muß: Bildung des Protopetroleums. Jedenfalls haben wir es in diesem Stadium — im Gegensatz zu den vorhergehenden — mit einer nur unter Aufwand von Energie erfolgenden Reaktion zu tun, und wiederholt sei auch hier wieder betont, daß dabei keineswegs die hohen Temperaturen notwendig vorausgesetzt werden müssen, wie sie bei dem rasch verlaufenden Laboratoriumsexperiment unerlässlich sind, daß vielmehr auch hierbei hohe Temperatur und Zeit sich kompensieren, dieselbe Reaktion also auch fast in unendlich langen Zeitperioden bei nur wenig gesteigerter Temperatur verlaufen kann. Nicht das gleiche gilt vom Druck, wie vielfach fälschlich angenommen wird, denn verstärkter Druck kann niemals die Temperatur direkt kompensieren, er wirkt vielmehr der Temperatur und also auch der hierbei vorausgesetzten Reaktion entgegen. Wie im Druckrohr beim Laboratoriumsversuch verhindert der Überdruck auch bei dem natürlichen Vorgang nur das Entweichen und die Weiterbildung der bei niederen Temperaturen entstehenden leichtflüchtigen Spaltprodukte und die vollständige Zersetzung z. B. eines Fettes oder Bitumens in dieser Richtung unter starker Verkohlung, und ermöglicht andererseits die Erhitzung des Materials auf diejenige Temperatur, bei welcher die Spaltung in anderer Richtung, in unserem Falle unter Bildung des Protopetroleums, ohne Ausscheidung von Kohle erfolgt. Unsere und andere Versuche lassen schließen, daß man bei richtiger Regulierung von Temperatur und Druck bei der Druckdestillation hochmolekulare Fette und Kohlenwasserstoffe in beliebiger Weise spalten kann: bei mäßiger Wärme und Druck in Mittelöle, bei hoher Temperatur und hohem Druck in leichter flüchtige Produkte. Dabei ist es wohl auch ein Unterschied, ob der Druck durch Reaktionsdämpfe oder durch Gase hervorgebracht wird, die an der Reaktion nicht beteiligt sind.

Daß sich dieser letztere Vorgang in größeren Tiefen, also auch bei höheren Temperaturen abgespielt haben muß, folgt schon aus der Überlegung, daß die leichtflüchtigen und gasigen Produkte, die bei dieser Zertrümmerung der hochmolekularen Reste gebildet wurden, und die in unseren Roherdölen tatsächlich ja auch noch vorhanden sind, sich im Lauf der Jahrtausende längst verflüchtigt haben müßten, wenn sie nicht durch überlagernde dichte und mächtige Gesteinsschichten am Entweichen verhindert worden wären.

Selbst für den Fall, daß das Ausgangsmaterial dieser Phase nur aus gesättigten hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bestand, müßten dabei neben gesättigten auch ungesättigte Spaltstücke gebildet werden, ist es doch aus den Versuchen von Th o r p e und Y o u n g bekannt, daß auch das reine aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende Paraffin bei seiner Zertrümmerung durch Druckdestillation reichlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefert. Ebenso verhalten sich nach unseren Versuchen alle hochmolekularen Fette und Fettsäureprodukte.

Hieraus folgt nun aber weiter noch, daß bei den in unserer Erdkruste mit der Zeit verlaufenden Temperaturschwankungen Polymerisationen und Additionen solcher ungesättigten Spaltstücke unter Aufbau wieder höher molekularer Produkte (Schmieröle) eintreten, womit eine weitere Phase in dem Werdeprozeß des Erdöls gekennzeichnet ist. Daß solche Selbstpolymerisationen und -additionen der bei gewaltamer Zersetzung von Fettstoffen erhaltenen „künstlichen Erdöle“ tatsächlich eintreten, haben wir durch<sup>16)</sup> die stetige, wenn auch sehr langsame Zunahme ihres spez. Gew. übrigens nachgewiesen und in gleicher Weise an den durch gewaltame Zersetzung hochmolekularer Teile des Erdöls gebildeten Kohlenwasserstoffgemischen, den Crackingölen, deren Dichte nach ihrer Bildung durchweg zunimmt.

Auch die Elementarzusammensetzung der Schmieröle als ungesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>16)</sup> spricht für die obige Auffassung<sup>17)</sup>.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen dürfen gemäß diesen Darlegungen etwa folgendermaßen entstanden sein<sup>18)</sup>.

1. Die Methanöle, also die Homologen des Sumpfgases, sind Produkte direkter Bildung aus dem „Bitumen“. d. h. aus den schon teilweise aus den Fettresten, namentlich unter Kohlensäureabspaltung gebildeten Zwischenprodukten, das sind hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (gesättigte und wohl auch ungesättigte) mit noch Resten freier Fettsäuren und deren Ester.

2. Die Äthylene (Olefine), sofern sie in den unteren Gliedern noch vertreten sind, müssen ebenfalls direkt gebildet sein, denn wenn gesättigte langkettige Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sich spalten, so müssen neben gesättigten immer auch ungesättigte Spaltstücke entstehen:



Vermöge ihres ungesättigten Charakters und des Bestrebens, sich zu addieren und zu polymerisieren, verschwinden sie mit der Länge der Zeit, bilden sich aber teilweise zurück bei der Destillation des Erdöls, namentlich der hochsiedenden Teile desselben, also z. B. beim Crackingprozeß.

3. Die Naphthene. Ist es auch nicht ausgeschlossen, daß bei der Zersetzung gewisser hydroaromatischer Säuren oder deren Ester oder auch anderer Naphthenabkömmlinge durch Erhitzen unter Druck Naphthene direkt gebildet werden,

<sup>15)</sup> Berl. Berichte **30**, 2358 (1897).

<sup>16)</sup> Engler u. Jezioranski, Berl. Berichte **28**, 2504 (1895).

<sup>17)</sup> Mit Recht erblickt Stremme (Zentralbl. f. Min. 1908, 271) in diesen Polymerisationsvorgängen eine Wärmequelle, die zur Erklärung der beobachteten Temperaturen und geringen Tiefenstufen in Erdöllagern heranzuziehen ist (siehe S. 1587). Auch dynamische Wirkungen, sowie besonders Oxydationsvorgänge kommen dabei in Betracht, wie ja überhaupt (Engler u. Weißberg, „Krit. Stud. d. Vorgänge der Autoxydation“, S. 179) Selbstpolymerisation und Autoxydation fast immer Hand in Hand gehen. Hiernach müssen wir die Erdöllager als noch in steter langsamer Umwandlung begriffen ansehen, wofür auch noch andere Momente (siehe weiter unten) sprechen.

<sup>18)</sup> Siehe darüber Näheres a. a. O.

so ist es doch nach der Beschaffenheit des in Betracht kommenden Ausgangsmaterials nicht wahrscheinlich, daß die relativ großen Naphthenmengen verschiedener Erdölsorten auf diesem Wege entstanden sind. Dagegen könnte eine indirekte Bildung derselben auf verschiedene Weise sehr wohl vor sich gegangen sein. Wie ich<sup>19)</sup> früher ausgeführt habe, könnten primäre Ketone und daraus im Sinne der Semlerischen Kondensationen cyclische Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung der Naphthene oder Terpene entstanden sein.

Diese Annahme hat jedoch nicht viel Wahrscheinlichkeit, einmal, weil sich bei der Druckdestillation keine oder nur wenige Ketone bilden, und dann auch, weil dahingehende Versuche von Ketonkondensationen bis jetzt keine positiven Resultate ergeben haben.

Begründeter erscheint die Annahme von mir<sup>20)</sup> und von Kämmer<sup>21)</sup>, daß die Naphthene aus den primär reichlich gebildeten isomeren Olefinen durch Wirkung von Wärme und Druck entstanden sind, Voraussetzungen, wie sie die Natur zweifellos darbietet. Aschan<sup>22)</sup> hat für diese Auffassung die ersten experimentellen Stützen geliefert, indem es ihm gelang, Amylen durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in der Kälte in Naphthenen z. B. ein Hexanaphthen (Dimethyltetramethylen) und höhere Homologe, daneben in Schmieröle und Paraffin überzuführen, und er erklärt die Bildung derselben Produkte in der Natur durch Umwandlung des aus tierischen Resten gebildeten „Protopetroleums“ in ähnlicher Weise aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch die kondensierende Wirkung von Druck und Wärme oder anderer Agenzien.

Die von mir gemeinschaftlich mit Eberle ausgeführten Versuche<sup>23)</sup> bestätigen die Ergebnisse von Aschan. Ein Hexylen (symm. Methylpropyläthylen von Kahlbaum) D. = 0,6870 vom Siedepunkt 67–68° 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 360–365° erhitzen, zeigt nach dem Erhitzen D. = 0,7282 und siedet zwischen 67 und 240° (67–85°: 35%; 86–240°: 58%; 7% Rückstand und Verlust). Die Bromabsorption nach Frank (Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth. III, 2. Aufl., S. 755) beträgt vor dem Erhitzen 32 ccm  $\frac{1}{10}$ -n., nach dem Erhitzen 23,1 ccm bei der Fraktion 86–240° nur noch 13 ccm Verbrauch. Ferner hat im Karlsruher Laboratorium Rogowski<sup>24)</sup> gefunden, daß Propylen beim Erhitzen auf 400–405° mehr als zur Hälfte in ein Gas übergeht, welches durch Brom nicht mehr absorbierbar ist, und in dem er das Trimethylen durch Überführen in Penta- und Hexachlorpropan nachwies.

Bekannt ist außerdem durch die Versuche von Sokowin<sup>25)</sup>, daß Propylenbromid im Druckrohr bei 230–240° bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Trimethylenbromid übergeht.

<sup>19)</sup> Chem. Industr. 1895, 1.

<sup>20)</sup> Dingle, Polyt. Journ. **271**, 530 (1889).

<sup>21)</sup> Berl. Berichte **24**, 2786 (1891).

<sup>22)</sup> Liebigs Ann. **301**, 1 (1902).

<sup>23)</sup> „Petroleum“ II, 915 (1907).

<sup>24)</sup> „Petroleum“ II, 915 (1907).

<sup>25)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 826.

Der Rest der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann zu Schmierölen polymerisieren.

De Wild <sup>26)</sup> glaubt, in der Bildung von Naphthenerdölen nach Sabatier und Senderens einen durchschlagenden Einwand gegen die organischen Hypothesen gefunden zu haben, ohne zu bedenken, daß als primäres Produkt bei der Synthese nach Sabatier ebenfalls „penn-sylvanisches Erdöl“ auftritt, welches dann erst durch spätere Umwandlung in „kauasisches Öl“ übergeht, was natürlich gerade so gut für alle anderen Hypothesen in Anspruch genommen werden kann.

Es ist hinsichtlich der Bildung von Naphthenen noch von Interesse, daß es mir gelang, in den Produkten gecrackter Erdölrückstände mit Bestimmtheit, und in Gemeinschaft mit Lehmann <sup>27)</sup> bei der Erhitzung von Fettstoffen unter Druck mit Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit geringer Mengen von Naphthenen nachzuweisen.

4. Die Schmieröle, welche Gemische von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihen des Methans, der Naphthene, des Äthylen, Acetylen usw. darzustellen scheinen, deren Trennung aber ganz besonderen Schwierigkeiten begegnet, können sich auf drei Arten gebildet haben, die vielleicht alle drei für die natürliche Bildung in Betracht kommen:

Durch direkte Abspaltung aus den Fettresten, sei es durch rascheren oder langsameren Abbau, eine Annahme, welche schon vor Jahren durch den Nachweis von viscosen Schmierölen in den Produkten des Druckdestillates von Tran durch mich und Singer <sup>28)</sup> experimentell begründet wurde, und für welche in neuerer Zeit insbesondere Marcusson <sup>29)</sup> eingetreten ist. Auch andere Chemiker nehmen einen direkten langsamen Abbau zu Schmierölen an.

Größere Bedeutung für die Massenbildung der Schmieröle dürfte die schon oben besprochene Selbstpolymerisation und -addition der ungesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen, die durch Zersplitterung der organischen Reste gebildet werden müssen, und die in ihren ungesättigten Valenzen unmöglich nebeneinander bestehen bleiben konnten, ohne sich aneinanderzulagern. Die Zuhilfenahme von Katalysatoren, wie sie von Le Bel, mit besonderem Erfolg von Heusler u. a. angenommen worden sind, halte ich dabei nicht für erforderlich. Äthylenkohlenwasserstoffe wie Amylen und Hexylen gehen, wie ich mit Rosenquist neuestens nachweisen konnte, schon beim Erwärmen unter Druck auch ohne Aluminiumchlorid in erheblicher Menge in schwiersiedende, dickflüssige Öle über.

Auch die von Krämer und Spilker <sup>30)</sup> aufgefundene interessante Synthese von Schmierölen aus ungesättigten Komponenten wie z. B. Styrol und Allylalkohol ist in Betracht zu ziehen.

Benzol und seine Homologen, welche in den Roherdölen von kaum nachweisbaren Spuren bis zu erheblichen Mengen aufgefunden worden sind,

können sich wohl schon bei nicht allzu hohen Temperaturen bei der Zersetzung der Fettstoffe gebildet haben. So konnte ich mit Lehmann <sup>31)</sup> in dem Druckdestillat des Trans schon Benzol, Toluol, m-Xylool, Pseudocumol und Mesitylen nachweisen; es müssen also in den natürlichen Fettresten jedenfalls die Bedingungen für die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 300—400° gegeben sein. Auch aus Eiweißstoffen gebildete substituierte Fettsäuren können Benzolkohlenwasserstoffe gebildet haben. Phenolässigsäure z. B., welche nach Salzkowski in gewöhnliches Fäulnisprodukt ist, spaltet sich nach Versuchen von mir und Löw <sup>32)</sup> bei 310—375° in Toluol und Kohlensäure. Endlich kommen auch noch Ringschließungen nach Art der Bildung von Benzol aus Acetylen und von Mesitylen aus Aceton in Frage.

Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises darauf, daß die oben entwickelten Umwandlungsphasen insgesamt nicht regelmäßig hintereinander verlaufen, daß sie vielmehr entsprechend dem komplizierten Materialgemisch und den sehr wechselnden äußeren Bedingungen zeitlich sehr verschieden verlaufen und infolgedessen ineinander und übereinander greifen, einzelne Stoffe deshalb schon in die Endprodukte umgewandelt sind, während andere noch in Zwischenstufen vorliegen (Äthylen), wieder andere noch gar nicht verändert sind (Wachsester).

Noch einige Bemerkungen zu der Frage der Bildung des Erdöls durch ausschließlich fermentative Wirkung. Die Ansicht, daß das Erdöl lediglich ein Vergärungsprodukt der tierischen oder pflanzlichen Ausgangsstoffe sei, hat schon vor langer Zeit Vertreter gefunden, wohl zuerst in T. Terry Hunt <sup>33)</sup>, später besonders in Bertels <sup>34)</sup>, auch in Radziszewsky <sup>35)</sup> u. a.

Ohne Zweifel beginnt der ganze Chemismus des Übergangs mit fermentativer Tätigkeit, die stickstoffhaltigen und die zellbildenden Teile, überhaupt die vergänglicheren Stoffe des organischen Rohmaterials werden der Hauptsache nach durch Fermente, wie sie als Enzyme sowohl den abgestorbenen Organismen selbst entstammen oder von besonderen Mikroorganismen (Bakterien usw.) geliefert werden können, beseitigt, und diese Wirkung kann sich auch noch auf die Hydrolyse (Verseifung) der Fettester (Glyceride u. a.) ausdehnen. Dafür aber, daß auch die Bildung des Kohlenwasserstoffgemisches der Erdöle durch bakterielle Tätigkeit bedingt sei, liegen keinerlei sichere Beobachtungen vor. Die Herkunft des von G. Meyer <sup>36)</sup> in einem

<sup>31)</sup> Berl. Berichte **30**, 2368 (1897).

<sup>32)</sup> Berl. Berichte **26**, 1437 (1893).

<sup>33)</sup> Canad. Naturalist **6**, 244, 261 (1861); Am. Journ. Scient. **35**, 162 (1863).

<sup>34)</sup> Korr. Bl. Naturwiss. Ver. Riga **21**, Nr. 11; N. Jahrb. f. Min. 1874, 78.

<sup>35)</sup> Arch. d. Pharmacie **10**, 455; Wagn. Jahressb. 1878, 1196. Siehe weiter darüber auch Fraas, Jahressheft Ver. vaterl. Naturkunde Württ. **23**, 335; K. Müller, Z. Paraff. Min. Braunk. 1876, 17 u. 70; Wagn. Jahressb. 1876, 1113; Sickenberger, Chem.-Ztg. 1891, 1582; Pfeiffer, Natur 1882, 246 u. a.

<sup>36)</sup> Chem.-Ztg. 1906, 814.

<sup>26)</sup> Moniteur Scient. 1907, 306.

<sup>27)</sup> Berl. Berichte **30**, 2365 (1897).

<sup>28)</sup> Berl. Berichte **26**, 1449 ((1893)).

<sup>29)</sup> Petroleum II, 916.

<sup>30)</sup> Berl. Berichte **24**, 2785 (1891); **23**, 3169 (1890).

in Fäulnis begriffenen Schlamme von Altenburg zu einigen Prozenten aufgefundenen Petroleums bedarf noch des Nachweises, und die von Charles B. Morrey<sup>37)</sup> herangezogenen, in erdölführenden Schichten Ohios aufgefundenen fossilen Bakterien können geradesogut der ersten Phase des Umwandlungsprozesses, der Fäulnis der vergänglichen stickstoffhaltigen u. a. Stoffe, entstammen. Auch ist es durchaus unmöglich, für die Bildung des Ohioöls die von Morrey als ausgeschlossen betrachteten hohen Temperaturen anzunehmen.

Abgesehen von diesen beiden zweifelhaften Fällen liegen keine direkten Beobachtungen vor, die für eine durchgreifende bakterielle Wirkung bei der Erdölbildung sprechen. Aber auch experimentell hat man von Kohlenwasserstoffen dabei fast ausnahmslos nur das Sumpfgas, niemals aber ölige Kohlenwasserstoffe feststellen können mit Ausnahme der Bildung von Spuren Styrol bei der Zersetzung von Zimtsäure durch *Penicillium glaucum* und durch *Aspergillus niger*, welche Rahn<sup>38)</sup> beobachtet hat.

Außerdem hört aber in gewissen Tiefen, nach Gärtn er<sup>39)</sup> bei 3—5 m, die bakterielle Tätigkeit auf, und auch Flügge<sup>40)</sup> gibt an, daß bei 1—3 m gewöhnlich eine geradezu keimfreie Zone beginnt, was er darauf zurückführt, daß der Boden selbst ein bakteriendichtes Filter bildet. Daß aber das in erheblichen Mengen aus sehr flüchtigen Teilen bestehende Kohlenwasserstoffgemisch der Erdöle nur in größeren Tiefen entstanden sein kann, ist bereits oben erörtert worden. Schon die dort herrschenden Temperaturen dürften eine bakterielle Tätigkeit ausschließen.

Folgt man deshalb dem von Waldens sehr richtig ausgesprochenen Gedanken, daß die Eigenart des schwierigen Problems der Erdölbildung eine „Entscheidung nur mit Hilfe von Analogieschlüssen und Wahrscheinlichkeitsgründen gestattet“, so darf mit Recht gesagt werden, daß eine überwältigende Zahl von Gründen für eine Fermentwirkung nur im ersten, und gegen eine solche im letzten Stadium des Umwandlungsprozesses, dagegen für einen gewaltsa men Vorgang bei der Endbildung des Protopetroleums spricht.

Der Ursprung der optisch aktiven Bestandteile. Wenn auch die Unmöglichkeit einer Autosynthese rechts- oder linksdrehender Erdöle während der langen Bildungsperiode durch irgend welche orientierend wirkenden polaren physikalischen Einflüsse keineswegs dargetan ist, so muß doch zugegeben werden, daß eine durch das Experiment gestützte Begründung einer solchen Annahme noch nicht erbracht werden konnte. Die optische Aktivität der Erdöle kann deshalb bis auf weiteres nur als die Restaktivität der ursprünglich mutmaßlich stärker aktiven Ausgangsmaterialien oder auch als der Rest ihrer durch die Bildungs metamorphose

herbeigeführten umgewandelten Aktivität angesehen werden, denn es entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß optische Antipoden durch Racemisierung oder durch intramolekulare Umlagerung dem inaktiven Zustande sich immer mehr nähern.

Den versuchten Nachweis Waldens von der größeren Wahrscheinlichkeit pflanzlicher Abstammung des Erdöls auf Grund der Tatsache, daß die Erdöle, ebenso wie die meisten aktiven pflanzlichen Stoffe, sowie insbesondere einige notorisch pflanzliche fossile Stoffe (Fichtelit, Bernstein, Braunkohlenbitumen usw.) fast durchgehends rechtsdrehend sind, ist entgegenzuhalten, daß die Drehungsrichtung des Ausgangsmaterials nicht maßgebend ist für diejenige der Derivate, daß es außerdem auch sehr viele rechtsdrehende Substanzen tierischer Abstammung gibt und daß die herangezogenen pflanzlichen Fossilien nicht aus Fetten, sondern höchst wahrscheinlich aus Harzen entstanden sind, die als Hauptsubstrat der Erdöle nicht in Betracht kommen.

Neuberg<sup>41)</sup> gebürt das Verdienst, auf einige weitere Bildungsmöglichkeiten aktiver Petrole hingewiesen zu haben, so insbesondere auf die Bildung aus Eiweißkörpern. Da aber die Hydrolyse der letzteren und die Desamidierung der dabei entstehenden Fettsäuren hauptsächlich niedere molekulare Produkte liefert, während die aktiven Bestandteile des Erdöls jedenfalls hochmolekulare Verbindungen sind, weist er nach, daß man durch Verkuppelung niedersiedender optisch aktiver Fettsäuren, z. B. d-Valeriansäure, mit hochmolekularen inaktiven Fettstoffen, z. B. Ölsäure, auch hochmolekulare aktive Erdöle erhalten könne. Auch eine interessante Synthese von optisch aktiven Produkten aus inaktiven Fettsäureglyceriden durch Oxydation oder Wasseranlagerung und darauf nur hälftige Spaltung der dabei gebildeten Racemate durch fettpaltende asymmetrisch wirkende Fermente in Antipoden von freien Säuren und Glyceriden führt er durch. Die Verkuppelung so vielartiger Spaltungsprodukte, wie sie die Eiweißstoffe liefern, müßte aber mit den sehr verschiedenartigen Fettstoffen Gemische sehr verschiedener Flüchtigkeit liefern, während nach meinen Untersuchungen die optische Aktivität der Erdöle in der Hauptsache nur auf Beimischung einer Substanz zu beruhen scheint<sup>42)</sup>. Auch ist nicht zu verstehen, wo bei hälftiger Spaltung der Fette in optische Antipoden die linksdrehenden Hälften geblieben sein sollen, während die rechtsdrehenden das Erdöl bildeten, und umgekehrt.

Mit Recht macht Marcusson<sup>43)</sup> auch noch darauf aufmerksam, wie die bei der Eiweiß-

<sup>41)</sup> Biochem. Zeitschr. 7, 368 (1906); Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wiss. 24, 452 (1907).

<sup>42)</sup> Der Kochpunkt der höchstaktiven Teile des künstlichen Erdöls von Neuberg liegt außerdem unter 300° (bei 1 Atm.), während die optisch aktiven Fraktionen der natürlichen Erdöle in der Hauptsache erst in den über 300° siedenden Teilen, das optische Maximum erheblich über 300° auftreten (siehe weiter unten), worauf neuerdings auch Marcusson besonders hinwies (Chem.-Ztg. 1908, Nr. 30).

<sup>43)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 30.

<sup>37)</sup> Geol. Surv. Ohio 4, Ser. I, Ball. 1903, 313.

<sup>38)</sup> Zentralbl. f. Bakt. 16, 383 (1906).

<sup>39)</sup> Gärtn er, Leitfaden d. Hgg. 4. Aufl. 1905, 91.

<sup>40)</sup> Flügge, Lehrb. d. Hyp. 6. Aufl. 1908, 122.

ersetzung vorwiegend resultierenden, in Wasser mehr oder weniger löslichen Fettsäuren (Valeriansäure, Capronsäure), noch mehr aber die als Zwischenprodukt angenommenen Amidosäuren bei der in Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Umbildung der organischen Reste, selbst wenn sie mit unlöslichen Fettstoffen gemischt wären, ausgelaugt worden sein müßten, ehe sie in Erdöl übergehen konnten. Soll deshalb auch zugegeben werden, daß die Spaltprodukte der Eiweißstoffe an der optischen Aktivität der Erdöle beteiligt sind, so kann doch aus den angeführten Gründen sowie auf Grund der Resultate der folgenden Untersuchungen auf eine nur zurücktretende Beteiligung derselben geschlossen werden. Gleiches gilt aus denselben Gründen für die Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen, Gerbsäuren und anderen optisch aktiven tierischen und pflanzlichen Stoffen.

Zu der Annahme, daß die optische Aktivität fast aller Erdöle in der Hauptsache durch die Beimischung einer einheitlichen Substanz bedingt sei, bin ich durch eine Reihe vergleichender Versuche über die Siedetemperaturen der optisch aktiven Fraktionen von Erdölen verschiedener Provenienz gekommen, wobei es sich zeigte, daß dieselben in ihrem Maximum sich durchweg in einer Höhenlage bewegen. Bei der großen Zahl der von mir in dieser Richtung angestellten Beobachtungen kann von einem Zufall

hierbei keine Rede sein. Folgende Maxima wurden beispielsweise festgestellt.

	Fraktion C°	Sacch. <sup>o</sup> 200 mm	Druck mm
Wietze (Hannover)	235—275	+10,4	12
Baku (Bibi-Eybath)	230—278	+17,0	12—13
Galizien (Schod- nica) . . . . .	260—285	+22,8(25)	12
Rumänien (Campina)	250—270	+22,0	12
Pechelbronn (Els.)	265—281	+ 7,6	12,5
Pennsylvanien	255—297	+ 1,0	14
Java, Koeti IV	282—286	+14,3	17,5
„ Gogor	285—296	+14,5	14,5
„ Roengkoet	268—281	+ 4,1	15,5

Ein erheblich komplizierteres Bild von der Verteilung der optischen Aktivität erhält man, wenn man, was meines Erachtens bisher bei der Bestimmung der optischen Aktivität der verschiedenen Erdole zu wenig beobachtet wurde, eine möglichst große Anzahl Teilfraktionen macht und dabei die aktiveren Teile durch Rektifikation noch weiter zu konzentrieren versucht.

Fast alle Öle zeigen erst über 200 oder 250° (1 Atm.) einen nachweisbaren Gehalt an optisch aktiven Bestandteilen. Derselbe nimmt auch bis zu den bei den Ölen der einzelnen Gebiete sehr wechselnden Maximalwerten meistens langsam zu, um dann, wie die folgenden Beispiele lehren, über dem Maximum wieder rasch zu sinken.

Wietze (Hannover)			Baku (Bibi-Eybath)		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
83—250	1 Atm.	+	1,0	61 — 106,5	14
120—155	13	+	0,4	106,5—173,5	14 — 14,5
155—235	9—12	+	1,8	173,5—208	14,5—13
235—270	10	+	3,6	208 — 230,5	13 — 12,5
270—275	13	+	6,8	230,5—278	12,5—13
konstant bei 275	13	+	10,4	278 — 328	13 — 15
275—305	13	+	3,2	328 — 364	15 — 13
305—310	12	+	1,6		
konstant bei 310	13	+	2,4		
„ „ 310	13	zu dunkel			

Galizien (Schodnica)			Rumänien (Campina)			Pennsylvanien		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. <sup>o</sup> 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. <sup>o</sup> 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. <sup>o</sup> 200 mm
—250	1 Atm.	0	—150	12	0	100—200	14	0
—167	12	0	150—180	12	+	200—255	14	+ 0,4
167—180	12	+ 0,6	180—190	12	+	255—297	14	+ 1
180—196	12	+ 2,0	190—200	12	+	297—348	15	+ 0,8
196—231	12	+ 4,0	200—210	12	+			
231—260	12	+ 11,2	210—220	12	+			
260—285	12	+ 22,8 (+ 25)	220—230	12	+			
285—295	12	+ 18,0	230—240	12	+			
295—312	12	+ 9,6	240—250	12	+			
312—360	12	zu dunkel	250—270	12	+			
			über 270		zu dunkel			

Schon in den Fraktionen des Wietzer Erdöls läßt sich mit steigendem Kochpunkt ein abwechselndes Steigen und Sinken der optischen Aktivität erkennen, und eine Destillation der unteren Teile bei 1 Atmosphäre ergab bei  $83-200^\circ$ :  $+1,2^\circ$ , bei  $200-250^\circ$ :  $0^\circ$ , bei  $250-275^\circ$ :  $+1,4^\circ$  und alsdann steigende Drehung usw. Noch deutlicher zeigt sich dieser Wechsel mit steigendem Siedepunkt bei einer in Gemeinschaft mit Lederer durchgeführten Destillation des Elsässer (Pechelbronn) Öles:

Grad <sup>44)</sup>	Druck mm Hg	Spez. Gew. $20^\circ$	Sacch. $200$ mm	Aussehen	Bemerkung			
					Fraktion	Grad	Druck mm Hg	Sacch. $200$ mm
1	34-45,5	23-23,5	0,7922	+0,40	schwachgelb	17	I. -223	12,5 +1,6
2	45,5-69	18,0	0,8045	+0,45	gelb		II. 223-235	12,5 +2,24-2,4
3	69-76,5	17,0	0,8153	+0,50	wasserhell	18	III. 235-240	12,5 +5,6
4	76,5-84,5	16,0	0,8231	+0,25	wasserhell		IV. 240-246,5	12,0 +3,6
5	84,5-91,5	14,5	0,8290	+0,15	wasserhell	19	V. 246,5-259	12,0 +3,6
6	91,5-99,5	12,5	0,8337	+0,05	wasserhell		VI. 259-264	12,0 +5,6
7	99,5-107	12,5	0,8445	0	schwachgelb	20	VII. 264-278	12,5 +7,2
8	107-113	12,5	0,8497	0	gelb		VIII. 278-281,5	12,5 +8,0
9	113-119,5	12,0	0,8554	0	schön gelb	21	IX. 281,5-294	12,5 +6,0
10	119-125,5	12,5	0,8620	0	braunl. gelb		X. 294-299	12,5 +5,4
11	125,5-128	12,0	0,8655	0	braunl. gelb			
12	128-143,5	12,0	0,8744	0	grün-gelb			
13	143,5-154,5	11,5	0,8863	0	grün-gelb			
14	154,5-160,5	11,5	0,8870	0	grün			
15	160,5-181	11,5	0,8876	0	gelb			
16	181-215,5	12,0	0,8880	0	schöngelb			
17	215,5-235	12,0	0,8737	+1,32	orange			
18	235-249	12,5	0,8835	+2,32	dunkelorange			
19	249-265	13,0	0,8918	+4,40	dunkelorange			
20	265-281	13,0	0,9023	+6,40	dunkelorange			
21	281-291	13,0	0,9084	+6,60	dunkelorange			

Es sind hier deutlich zwei Maxima zu erkennen: ein unteres mit  $+0,5^\circ$  bei  $69-76,5^\circ$  und 17 mm und ein oberes bei  $6,6^\circ$ , bei  $281-291^\circ$  und 13 mm; zwischen beiden liegen mehrere inaktive Fraktionen. Destilliert man dasselbe Öl unter gewöhnlichem Luftdruck, so geht die Gesamtaktivität infolge Vernichtung oder Racemisierung erheblich zurück, die beiden Maxima bleiben aber erhalten, nur verschieben sich die inaktiven Teile nach unten<sup>45)</sup>.

Eine Rektifikation der fünf hochsiedenden Fraktionen unter weiterer Teilung der ersterhaltenen Fraktionen<sup>46)</sup> in je zwei ergab folgendes Bild (Tabelle siehe diese Seite rechte Spalte).

Hier lassen sich also durch fortgesetzte Differenzierung zwei weitere Maxima erkennen, immer aber erscheinen die Höchstwerte erst über  $250^\circ$  (12,5 mm) und findet gegen und über  $300^\circ$  wieder Abnahme statt; auch sind die gefundenen Maxima im allgemeinen viel höher (siehe auch Tabelle S. 1592), als sie bisher bei den zahlreichen Untersuchungen von Rakusin, Zaloziecki u. a. mit aus-

<sup>44)</sup> Fraktion Nr. 17 im Verhältnis 3:1 Benzol verdünnt; Nr. 18 = 3:2, Nr. 19 u. 20 = 1:1; Nr. 21 = 1:2. Die spez. Gewichte der Fraktionen 17-21 wegen Stockens bei  $35^\circ$  bestimmt.

<sup>45)</sup> Näheres „Vortrag auf d. III. internat. Petrol.-Kongr. Bukarest 1907.“

<sup>46)</sup> Sämtliche im Verhältnis von 1:1, Fraktion IX u. X von 1:2 mit Benzol verdünnt.

Fraktion	Grad	Druck mm Hg	Sacch. $200$ mm	Bemerkung
17	I. -223	12,5	+1,6	flüssig, mit nadelförm. Kryst.
	II. 223-235	12,5	+2,24-2,4	fest, mit sehr viel nadelförm. Kryst.
18	III. 235-240	12,5	+5,6	fest
	IV. 240-246,5	12,0	+3,6	„
19	V. 246,5-259	12,0	+3,6	„
	VI. 259-264	12,0	+5,6	„
20	VII. 264-278	12,5	+7,2	„
	VIII. 278-281,5	12,5	+8,0	„
21	IX. 281,5-294	12,5	+6,0	„
	X. 294-299	12,5	+5,4	„

nahmsweise höchstens  $4^\circ$  Drehung oder wenig darüber gefunden wurden.

Noch überraschendere Resultate ergaben aber meine in Gemeinschaft mit Bartnitzki ausgeführten Untersuchungen mit einigen Erdölen aus Java, die mir von der Dorte Petroleum-Maatschappij schon vor Jahren in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden waren.

Die sämtlichen von mir untersuchten Javaerdöle sind in ihren niederer siedenden Teilen linksdrehend, werden dann inaktiv und zuletzt rechtsdrehend. Ein linksdrehendes Maximum findet sich stets unter  $190^\circ$ , welches bei dem Öl von Roengkoet auf  $-2,2^\circ$  Sacch. stieg, und das in meinem Laboratorium von Herrn Lederer durch weitergehende Rektifikation bis auf  $-4,8^\circ$  gesteigert werden konnte, während in den höher siedenden Fraktionen, über  $250^\circ$ , positive Maxima auftreten, um über  $300^\circ$  wieder zu sinken- und zwar, soweit beobachtet werden konnte, bis auf Null.

Auch in Borneoerdöl<sup>47)</sup> sind von Jones und Woottton linksdrehende Fraktionen aufgefunden worden und zwar  $-0,18^\circ$  im 200 mm-Rohr bei Fraktion  $240-340^\circ$ , was ungefähr  $140-240^\circ$  meiner Vakuumdestillate entsprechen dürfte.

Die in bezug auf die optische Aktivität der Einzelfraktionen der Erdöle und ganz besonders der optischen Maxima gemachten Beobachtungen erklären sich am leichtesten und ungezwungensten durch die Annahme, daß das Cholesterin das Substrat ist, auf welches der optisch aktive Hauptbestandteil der verschiedensten Erdöle zurückgeführt werden muß.

Hatte Windaus<sup>48)</sup> schon im Jahre 1904 durch Destillation von Cholesterin ein petroleumartiges Produkt erhalten, so verdanken wir aber doch in erster Reihe Marcusson<sup>49)</sup> den Ge-

<sup>47)</sup> Jones u. Woottton, J. chem. soc. 91, 1146; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1029. E. Scheele (Dissertation Basel 1908) findet bei Untersuchung von Borneoöl, die er im hiesigen Laboratorium fortsetzt, erheblich stärkere Linksdrehungen. Es liegen hier Öle vor, deren optische Aktivität ganz eigenartig und auf andere Substrate zurückzuführen ist, als bei den übrigen Erdölen.

<sup>48)</sup> Berl. Berichte 37, 2027.

<sup>49)</sup> Chem. Rev. d. Fett- u. Harzindustrie 12, 1; Chem.-Ztg. 1906, 788.

Koeti IV			Koeti XX		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
—149	18	0	62—136	12—14	0
149—159	17	— 0,8	136—150	12	— 0,5
159—168	17	— 1,0	150—169	12	— 0,9
168—195	17	— 0,6	169—183	12	0
195—199	17,5—18	0	183—305	12	0
199—205	17 — 16,5	0	305—372	12,5	zu dunkel
205—260	18,5	0			
260—277	18,5	— 1,2			
277—282	18,5	— 4,8			
282—286	17,5	— 14,3			
286—370	10—14,5	zu dunkel			

Gogor			Berbek			Roengkoet		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
—146	12—13	0	—140	12—14	0	—129	16	0
146—158	12	— 1,5	140—179	12,5	— 0,7	129—150	14,5	— 1,1
158—181	12	— 0,4	179—189	12	— 0,9	150—168	14	— 2,2
181—230	12	0	189—202	12	— 0,6	168—182	14	— 2,0
230—238	12	— 2,2	202—252	12	0	182—242	14,5	0
238—285	12	— 3,5	252—316	12,5	— 1,8	242—268	15,5	— 1,9
285—296	14,5	— 14,5 (bis + 15,8)	316—373	12,5	zu dunkel	268—281	15,5	— 4,1
296—360	14	0				281—270	14,5—15,5	0

danken, daß das Cholesterin das Substrat des optisch aktiven Bestandteils der Erdöle sei, sowie den experimentellen Nachweis der Bildung rechtsdrehender Öle bei Destillationen von unverseifbaren Wollfettabfällen sowohl, als auch von reinem Cholesterin. Später<sup>50)</sup> weist er auf die große Ähnlichkeit des Verhaltens seiner Produkte in bezug auf optische Aktivität mit den von Kintz und mir erhaltenen optisch aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls<sup>51)</sup> hin. Da wie dort zeigt sich mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme der optischen Aktivität bis zu einem Maximum, welches in beiden Fällen eine auffallende Übereinstimmung in bezug auf den Kochpunkt der betreffenden Fraktionen aufweist.

Meine weiteren Versuche möglichst genauer Feststellung der optischen Aktivität der Einzelfraktionen ergaben dann das schon oben (S. 1592) besprochene Resultat, daß die optischen Maxima der Erdöle verschiedenster Herkunft in der Hauptsache bei gleichhochsiedenden Fraktionen sich befinden, und daß diese Kochpunkte mit denjenigen der Umwandlungsprodukte des Cholesterins übereinstimmen.

Je nach der Art der Destillation des Cholesterins erhält man nach Versuchen von mir und Hullar verschiedene Produkte. Im Vakuum geht es so gut wie unzersetzt über und bleibt linksdrehend; destilliert man unter gewöhnlichem Druck rasch, so entsteht je nach Leitung der De-

stillation ein im ganzen rechtsdrehendes oder sogar, ähnlich wie bei Zuhilfenahme des Vakuums, ein schwach linksdrehendes Produkt<sup>52)</sup>.

Erhitzt man Cholesterin (5 g) während einer Stunde auf 350°, so zeigt das Produkt auch ohne Destillation schon starke Rechtsdrehung, während unter gleichen Verhältnissen bei 300° noch keine merkbare Abnahme der Linksdrehung zu beobachten war. Erst zwischen 300 und 350° scheint sonach innerhalb einer Stunde merkbare Umkehrung der Drehungsrichtung von links nach rechts zu erfolgen.

Durch Destillation von Cholesterin im Druckrohr für sich oder als Beimischung zu Fischtran werden ebenfalls rechtsdrehende Produkte erhalten, worauf ebenfalls schon Marcusson aufmerksam macht. Wiederholt man aber diese Druckdestillation, so geht, wie wir gefunden haben, die Rechtsdrehung zurück und verschwindet zuletzt; ebenso bei entsprechender Erhitzung auch ohne Destillation.

Phyosterin (von Merck bezogen) verhält sich wie Cholesterin. Destilliert man es im Vakuum, so geht es scheinbar unzersetzt über und behält seine volle Linksdrehung, während bei nicht zu rascher Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck stark rechtsdrehende Destillate erhalten werden, die im einzelnen, gelöst in Chloroform

50) Chem.-Ztg. 1907, 419.  
51) Chem.-Ztg. 1906, 711.

52) Näheres siehe „Vortrag auf d. III. internat. Petrol.-Kongreß Bukarest 1907“ u. Verhandl. Naturwissensch. Ver. Karlsruhe 20, 65; auch Dissertation R. Albrecht, Karlsruhe 1907.

(1:9 g Chloroform) folgende Drehungswinkel (Sacch. Grade, 200 mm-Rohr) zeigen:

Faktion	I	$\pm 0$
"	II	$+13,0$
"	III	$+16,0$
"	IV	$+12,0$

Um das Verhältnis der Siedetemperaturen der Cholesterindestillate, namentlich auch der Fraktionen mit dem Maximaldrehungsvermögen, gegenüber demjenigen der natürlichen Erdöle kennen zu lernen, wurden 20 g Cholesterin zunächst dreimal aus einer Retorte umdestilliert, wobei ein Produkt von  $+112$  Sacch. $^{\circ}$  Drehung (bei einem anderen Versuch wurde  $+128^{\circ}$  beobachtet) gefunden wurde. Dieses ergab nun bei der Rektifikation im Vakuum die folgenden Drehungswerte:

#### Drehungsvermögen der Cholesterindestillate<sup>53)</sup>.

Temp. Grade	15 mm Druck	Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	
1.	100—193	— 1,2	dünnfl., hellgelb
2.	193—230	+ 57,6	dünnfl., hellgelb
3.	230—245	+ 88,0	ölig flüssig, gelb
4.	245—250	+ 104,0	ölig flüssig, dunkelgelb
5.	250—258	+ 108,0	zähflüssig, hellbraun
6.	258—270	+ 118,0	zähflüssig, hellbraun
7.	270—275	+ 128,0	zähflüssig, braun
8.	275—280	+ 144,0	zähflüssig, braun
9.	280—288	+ 164,0	zähflüssig, dunkler braun
10.	über 288	minim. Rest	—

Obgleich vorerst ein näheres Studium der Produkte der Destillation der Cholesterine und der Phytosterine noch nicht erfolgt ist, darf doch angenommen werden, daß dabei Wasserabspaltung stattfindet. Tatsächlich wurde auch stets etwas Wasser als Spaltungsprodukt konstatiert. Immerhin erscheint es auffallend, daß die Elementaranalyse des Destillates von höchster Rechtsdrehung noch starken Sauerstoffgehalt ergab (gef. C = 86,51 und 87,05; H = 11,49 und 11,74, entsprechend 2 und 1,21% O), während Cholesterin,  $C_{27}H_{44}O$ , 4,20% O enthält. Hiernach ist es keinesfalls notwendig, in dem hochaktiven Destillat des Cholesterins ein sauerstofffreies Produkt anzunehmen. Es könnte beispielsweise auch bloß ein Äther des Cholesterins darin enthalten sein. Diese Frage bedarf noch näherer experimenteller Untersuchung.

Bemerkt sei übrigens, daß R. Albrecht bei Untersuchung der optisch aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls ( $+25$  Sacch. $^{\circ}$ ) als Mittelwert von zwei gutstimmenden Analysen (C = 86,93 und 86,90, H = 12,14 und 12,28, sowie 0,56 S) 0,3% Sauerstoff (als Rest) nachgewiesen hat. Nimmt man an, daß gemäß der Drehung ( $+25$  Sacch. $^{\circ}$ ) diese Fraktion etwa  $1/7-1/6$  des stärkstdrehenden Cholesterindestillates ( $164^{\circ}$ ) enthielte, so wären unter der Voraussetzung des oben konstatierten Sauerstoffgehalts berechneter und gefundener Wert nicht weit auseinander. Damit soll aber noch keineswegs eine

<sup>53)</sup> Fraktion 1—6 im 50 mm-, 7—9 im 25 mm-Rohr direkt beobachtet.

bestimmte Behauptung aufgestellt sein, denn auch diese Frage bedarf noch des weiteren Studiums.

So viel geht aber aus diesen Resultaten und Betrachtungen hervor, daß das bis jetzt als das aktivste Erdöl erkannte galizische Erdöl, welches nur ca. 1% der stärkstdrehenden Fraktion enthält — von der unter der Voraussetzung, daß das Cholesterin die Muttersubstanz ist, wieder nur  $1/7-1/6$  von letzterer erforderlich wäre, um die optische Aktivität zu veranlassen — sehr geringe Mengen dieses Substrates genügen würden, um die Aktivität der Erdöle zu erklären. Es kommt dazu, daß bei dem mutmaßlich starken Verlust an Substanz bei der Umwandlung der Fett- und Wachsreste usw. in Petroleum und bei der ganz ungewöhnlich großen Beständigkeit der Cholesterin- und Phytosterinderivate samt ihrer optischen Aktivität, ein natürlicher Konzentrationsprozeß der optisch aktiven Substanz stattfindet oder in früheren Perioden stattgefunden hat. Der Einwand Neubergs, es fehle in den organischen Rohstoffen des Erdöls an genügenden Mengen Cholesterinkörpern, ist neuerdings auch von Marcusson durch Hinweis auf reichliche Quellen für dieselben in der Natur schon beseitigt worden.

Auffallend wird die Übereinstimmung in bezug auf das optische Verhalten mit den natürlichen Erdölen, wenn man sich, wie die gemeinschaftlichen mit R. Albrecht ausgeführten Versuche zeigten, ein künstliches Gemisch von inaktiven Komponenten, z. B. Kaiseröl, Schmieröl oder Vaselinöl und Erdwachs, welches wir als (inaktives) „Kunst-Rohöl“ bezeichnen, durch Zusatz der rechtsdrehenden Fraktionen langsam destillierten (1 Atm.) Cholesterins optisch aktiv macht (aktives „Kunst-Rohöl“) und nun der fraktionierten Destillation zuerst unter 1 Atm. Druck, dann im Vakuum unterwirft. Dabei wurden in zwei Proben, von denen die eine „künstliches Rohöl“ I, eine Gesamtdrehung von  $+4^{\circ}$  (Sacch.), die andre, II, eine solche von  $+1,5^{\circ}$  besaß, folgende Resultate erzielt:

Durch Zusatz von Cholesterindestillat aktivierte Kunst-Rohöle.

Grad	Druck mm Hg	I		Grad	Druck mm Hg	II	
		Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	Grad			Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	
unter 165	80	0		unter 150	1 Atm.	0	
165—235	80	+ 1,0	bis 190	ca. 20	+ 0,3		
165—190	13	+ 2,4	190—225	14	+ 1,6		
190—217	12	+ 2,4	225—250	15	+ 2,6		
217—227	12	+ 2,8	250—270	15	+ 5,2		
227—250	14	+ 18,0	270—280	14—15	+ 6,4		
250—290	14	+ 40,0	280—285	14	+ 12,0		
über 290	kleiner Rest		über 285	14	+ schwächer aktiv?		

Man ersieht hieraus, wie sich auch bei diesen durch Zusatz von rechtsdrehendem Cholesterindestillat aktiv gemachten Kunst-Rohölen die optischen Maxima in der Fraktion zwischen etwa 250 und 290° (Vakuum 14 mm) finden, gerade so wie dies nach der weiter oben gegebenen Zusammen-

stellung auch für die natürlichen Rohöle festgestellt wurde.

Die Analogie des optischen Verhaltens der Röhöle mit demjenigen des Cholesterindestillates geht aber noch weiter. Wie schon oben bemerkt, kann Cholesterin leicht so destilliert werden, daß ein zwar im ganzen rechtsdrehendes Produkt entsteht, daß aber mit steigendem Kochpunkt zuerst linksdrehende, dann inaktive, zuletzt stark rechtsdrehende Öle übergehen. Ganz analog verhält sich das Erdöl von Java (siehe S. 1594). Sämtliche untersuchten Javaerdeöl zeigen ein unteres, bei der Vakuumdestillation unterhalb 190° liegendes Maximum der Linksdrehung, welches bei dem Öl Roengkoet bis auf  $-2,2$  bei noch weitergehender Fraktionierung bis auf  $-4,7^\circ$  Sacch.<sup>o</sup> steigt, worauf die Destillate mit steigendem Kochpunkt durch  $\pm 0^\circ$  in Rechtsdrehung übergehen, deren Maximum die höchste Höhe bei dem Öl von Gogor mit  $+14,5$  bis  $15,8$  Sacch.<sup>o</sup> erreicht. Die Übereinstimmung des optisch aktiven Bestandteils der Javaöle mit dem Cholesterindestillat beansprucht unser ganz besonderes Interesse, denn man sieht daran, wie nicht bloß die Maxima der Kochpunkte der rechtsdrehenden hochsiedenden Fraktionen (siehe Zusammenstellung S. 1594) im wesentlichen übereinstimmen, sondern daß auch die linksdrehenden Teile jener Öle sich innerhalb derselben Siedegrenzen halten, wie der noch linksdrehende Anteil des Cholesterindestillates. Eine so weitgehende Übereinstimmung in den Kochpunkten zwischen Cholesterindestillaten bzw. -umkehrungsprodukten derselben und den aktiven Teilen des Erdöls wäre unter der Annahme anderer optisch aktiver Komponenten doch immerhin ein sehr merkwürdiges Spiel des Zufalls.

In noch überraschenderer Weise wird aber die Richtigkeit der Annahme des Cholesterins als des

Faktion	vor dem Erhitzen	1	2	
124-134°	$-1,6^\circ$	$-0,8^\circ$	$+1,2^\circ$	
134-142°	$-4,8^\circ$	$-2,0^\circ$	$-0,8^\circ$	
142-150°	$-1,4^\circ$	$-1,2^\circ$	$-0,8^\circ$	
207-245°	$+0^\circ$			blieb inaktiv

Ein anderes Erdöl, von Trinavoen (Java) zeigte in je zwei Parallelversuchen (I u. II) folgendes

Hauptsubstrates der optischen Aktivität des Erdöls durch die folgenden in neuester Zeit in meinem Laboratorium in Gemeinschaft mit Herrn Lederer ausgeführten Versuche gestützt. Ausgehend von der bei der Destillation des Cholesterins gemachten Erfahrung, daß man die teilweise noch linksdrehenden Destillate durch wiederholte Destillation oder durch Erhitzen auf 350-360° ebenfalls rechtsdrehend machen kann, und ausgehend ferner von der Voraussetzung, daß die linksdrehenden Teile der Javaöle aus Cholesterinkörpern bestehen, die noch nicht von links nach rechts umgewandelt sind, wurden linksdrehende Fraktionen dieser Erdöle auf jene Umwandlungstemperatur im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Es gelang in der Tat auf diese Weise, linksdrehende Erdölfraktionen in rechtsdrehende umzuwandeln. Dabei muß die Erhitzung vorsichtig geleitet und darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da man sonst leicht die Rechtsdrehung durch intramolekularen Ausgleich oder durch Racemisierung vernichtet, was uns trotz vorsichtiger Arbeit (Prüfung nach je 1-2 Stunden Erhitzen auf 350-360°) sehr oft passierte. Es ist uns aber des weiteren sogar gelungen, optisch inaktive Fraktionen, die wir in gleicher Weise unter der Voraussetzung erhitzten, daß sie jeweils Gemische von gleich stark rechts- und linksdrehenden Komponenten seien, in rechtsdrehende Produkte umzuwandeln, genau so als wäre es ein optisch neutrales Gemisch von noch linksdrehendem und schon rechtsdrehendem Cholesterindestillat, dessen linksdrehender Teil nun auch rechtsdrehend wurde.

Einzelne Vakuumfraktionen des Erdöls von Roengkoet (Java) zeigten vor und nach der Erhitzung der linksdrehenden Fraktionen auf 350-360° das folgende optische Verhalten bei direkter Ablesung (in Sacch.<sup>o</sup>, 200 mm-Rohr):

	nach je einstündigem Erhitzen					
	3	4	5	6	7	
	$+1,0^\circ$	$+0,8^\circ$	$0^\circ$	$-0^\circ$	$-0^\circ$	
	$-0,4^\circ$	$-0,4^\circ$	$0^\circ$	$-0^\circ$	$-0^\circ$	
	$-0,6^\circ$	$-0^\circ$	—	—	—	

optische Verhalten (die 3. Fraktion mit Quecksilberluftpumpe):

Faktion	Druck Hg mm	spez. Gew.	vor dem Erhitzen	3 Stunden erhitzt	weitere 24 Stunden erhitzt
142-149,5°	12,5	0,9325	$-0,6^\circ$	{ I $-0,35^\circ$ II $-0,2^\circ$	$+0,4^\circ$ $+0,6^\circ$
149,5-167,5°	11,5	0,9378	$\pm 0^\circ$	{ I $+1,4^\circ$ II $+1,3^\circ$	$+0,6^\circ$ $+0,8^\circ$
95-108°	0,3	0,9543	$+0,6^\circ$	{ III $+0,8^\circ$ IV $+1,0^\circ$	$+0,8^\circ$ $+0,8^\circ$

Von Interesse ist hier auch noch die Steigerung der Rechtsdrehung in der letzten Fraktion von  $+0,6$  auf  $+0,8$  bzw. auf  $+1^\circ$ , was ebenfalls auf Umwandlung noch beigemischter linksdrehender in rechtsdrehende Substanz zurückgeführt werden kann.

Die Untersuchungen bedürfen noch weiterer Kontrolle mit anderen Erdölen und werden fortgesetzt.

<sup>54)</sup> Bei noch längerem Erhitzen tritt schließlich Inaktivität ein.

Hielt ich schon früher die Bezeichnung „optisch leere Erdöle“ lediglich auf Grund der Tatsache, daß die betreffenden Öle eine Drehung des polarisierten Lichtes nicht in die Erscheinung treten lassen, für unberechtigt, weil man ja nicht wissen konnte, ob nicht bloß neutrale Mischungen gleich stark rechts- und linksdrehender Komponenten vorliegen, eine Möglichkeit, auf die ich bereits hingewiesen habe, so sollte meines Erachtens nach obigen Resultaten dieser Ausdruck insolange vermieden werden, als nicht festgestellt ist, daß das in Frage stehende Erdöl in der Tat keine optisch aktiven Bestandteile, scien es nun Racemate oder zufällig neutrale Mischungen ungleicher Komponenten, enthält, denn auch Racemate sind nicht optisch leer.

Es dürfte sich in der Folge empfehlen, optisch inaktiv erscheinende Fraktionen der Erdöle darauf zu prüfen, ob sie nicht durch Erhitzen auf 350—360° im zugeschmolzenen Rohr rechtsdrehend werden. Ich zweifle nicht daran, daß man da oder dort damit bei sorgfältiger Arbeit einen positiven Erfolg haben wird. Überhaupt müssen wir das Erdöl, soweit es im Polarimeter optische Aktivität zeigt, als ein noch in langsamer Umwandlung begriffenes Naturprodukt ansehen, denn nach den bis jetzt festgestellten Gesetzmäßigkeiten gehen optisch aktive Körper mit der Zeit von selbst, rascher beim Erwärmen, durch Racemisierung oder intramolekulare Umlagerung in nicht drehende Racemate oder optisch inaktive Produkte über. Bei den aktiven Erdölen ist dieser Prozeß noch nicht beendet.

Auch die Anwesenheit niedermolekularer Äthylenkohlenwasserstoffe ist ein Symptom nach statthabender Umwandlung, da dieselben mit der Zeit von selbst zu hochmolekularen Schmierölen polymerisieren müssen oder auch unter Wärme- und Druckwirkung zu Naphthenen isomerisieren können.

Es sind jetzt fast genau 20 Jahre her, daß ich die Hypothese der Bildung des Erdöls aus Fettüberresten aufgestellt habe; am 28. Mai 1888 nämlich ist meine Arbeit über die Umwandlung des Fischtrans und anderer Fettstoffe durch Erhitzen unter Druck in künstliches Erdöl bei der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin eingelaufen. In diesen 20 Jahren ist über die Frage der Bildung des Erdöls viel gearbeitet und viel gestritten worden. Wir sind aber heute mit vereinten Kräften wenn auch noch nicht zur definitiven Entscheidung, so aber doch ein gut Stück weiter gekommen und an einem gewissen Ruhepunkt angelangt. Die anorganische Hypothese, gegen welche sich meine ersten Arbeiten in erster Reihe richteten, muß ausscheiden, womit jedoch nicht gesagt sein soll, daß sich nicht unter ganz besonderen Bedingungen kleine Mengen Erdöl durch „vulkanische“ Prozesse gebildet haben. Jedenfalls aber sind unsere großen Petroleumlager in ihrer Entstehung auf organische Reste zurückzuführen. In der kontroversen Frage, ob pflanzliche oder ob tierische Reste das Substrat für das Erdöl abgegeben haben, sind wir dagegen zu einem Kompromiß geführt worden, der schon im Hinblick auf den Satz, daß wir in der Natur im allgemeinen keine Fauna ohne Flora und keine Flora ohne Fauna haben, von Anfang an aus weiter Ferne winkte. In der Tat nehmen heute weitaus

die meisten Geologen und Chemiker gemischtes tierisches und pflanzliches Rohmaterial an. In beiden Fällen aber müssen es in der Hauptsache Fettstoffe, scien es nun flüssige oder feste Fette und Wachse, gewesen sein, aus denen das Erdöl sich gebildet hat.

## Über Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium und von Kraftgas aus Torf<sup>1)</sup>.

Von Dr. A. FRANK.

(Eingeg. d. 9./6. 1908).

Die Entwicklung der Elektrotechnik in den beiden letzten Jahrzehnten hat auch für chemische und metallurgische Industrie bereits wichtige Ergebnisse geliefert, wird aber, wie man sicher voraussagen darf, sowohl auf technischem wie auf wirtschaftlichem Gebiete noch weitere und bedeutsamere Resultate bringen. Während früher bei den Prozessen des Chemikers und Metallurgen die Gewinnung der dafür nötigen Energie meist durch eine chemische Aktion, die Verbrennung, eingeleitet werden mußte, tritt bei Zuhilfenahme der Elektrizität das umgekehrte Verfahren ein, indem dort Energie in Wärme verwandelt wird. Bei denjenigen chemischen Prozessen, welche mit Hilfe der Elektrizität durchgeführt werden können, ist man also nicht so sehr auf die massenhafte Verwendung von Brennstoffen angewiesen, als auf Ausnutzung von Elementarkräften, welche Energie zu billigsten Preisen liefern. Die elektrochemischen, resp. elektrothermischen Verfahren bieten aber auch in vielen Fällen die Möglichkeit einer direkten und sehr konzentrierten Einwirkung der Energie auf das zu behandelnde Material und damit eine bedeutende Vereinfachung und Verbilligung an der Apparatur, sowie eine Ersparnis an Kraftaufwand, während selbst unsere besten Heizeinrichtungen in bezug auf Ausnutzung der Brennstoffe noch viel zu wünschen übrig lassen.

Die billigsten und leichtest greifbaren Elementarkräfte bieten nun die Wasserkräfte, an denen Deutschland und besonders das norddeutsche Tiefland sehr arm ist, während andere europäische Gebiete, namentlich die Schweiz und Tirol, sowie Schweden und Norwegen, ferner Italien und auch Frankreich über solche bisher wenig benutzten Kräfte in großer Menge verfügen, und infolgedessen schon jetzt, zum Teil unter Mitwirkung deutscher Arbeit und deutschen Kapitals, wichtige Zweige der chemischen Industrie heranziehen, resp. neu ausbilden, für deren Betrieb wir mit unseren jetzigen Brennstoff- und Kraftpreisen nicht konkurrenzfähig sind.

Ich kann hierbei aus eigener Erfahrung sprechen, daß die Gesellschaft, welche das von mir und Dr. Caro erfundene Verfahren zur Bindung von Luftstickstoff im Großen durchführt, wie auch ferner die unter Mitwirkung hervorragender chemischer deutscher Fabriken gemachten Anlagen für Sal-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für anorganische Großindustrie des Vereins deutscher Chemiker, Hauptversammlung Jena, 12./6. 1908.