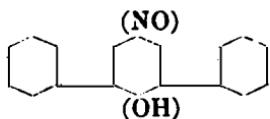


für das Nitrosooxydiphenylbenzol, das überhaupt nicht glatt nitrirbar ist. die Constitution



ergeben.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die Richtigkeit obiger Ueberlegung experimentell zu beweisen. Da das Orthooxydiphenyl durch die Untersuchung von Graebe und Schestakow<sup>1)</sup> bekannt geworden ist, schien es möglich, das Nitrosooxydiphenyl nach einer der sonst zur Darstellung der Nitrosophenole üblichen Methoden daraus zu gewinnen. Unter den bisher gewählten Bedingungen habe ich aber gut charakterisirbare Mengen der gesuchten Substanz nicht erhalten.

Ich bin im Begriff, die begonnene Untersuchung sowohl auf andere Nitrosophenole auszudehnen, wie auch complicirtere Diazo-Verbindungen dazu heranzuziehen. Ausführlicheres über ihre Ergebnisse und über die in dieser vorläufigen Mittheilung erwähnten Verbindungen hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

---

**446. G. Krämer und A. Spilker: Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Es ist schon lange bekannt<sup>2)</sup>, dass in dem Plasma der Bacillariaceen, gewöhnlich Diatomeen genannt, Oeltröpfchen enthalten sind, welche nicht selten symmetrisch zu 4—6 in dem Zellinhalt vertheilt, sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen und deshalb unter dem Mikroskop leicht von den gleichzeitig darin vorkommenden Hohlräumen unterscheidbar sind. Welche Functionen diese Oeltröpfchen in dem Leben der Organismen auszuüben haben und welcher Natur das Oel ist, hat man bisher noch nicht zu ermitteln unternommen. Bei der riesigen Verbreitung dieser, von Ehrenberg noch dem Thierreich zugesprochenen, durch die Mannigfaltigkeit und Schönheit ihrer Formen ausgezeichneten Lebewesen, ist dies auffällig genug. Trifft man sie doch in fast allen stehenden oder langsam fliessenden Gewässern an, so in dem Bodenschlamm der meisten Seen und Fluss-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 318.

<sup>2)</sup> Vergl. u. A. Ernst Pfizer, Untersuchungen über den Bau und die Entwicklung der Bacillariaceen.

mündungen, sowie in dem der Meere aller Welttheile, wo sie die Hauptnahrung ihrer Bewohner bilden.

Eine reichlich fliessende Fundquelle für sie bilden auch die Torfmoore und zwar besonders die zu den medicinisch so wirksamen Moorwäldern dienenden Niedermoore; es gelingt deshalb auch schon dem unerfahrenen Mikroskopiker, eine grosse Anzahl von Bacillariaceen-Formen darin aufzufinden und sich mit deren Eigenart bekannt zu machen.

Diese Moore, wie z. B. die von Franzensbad und Elster, welche bis jetzt der Untersuchung zu Grunde gelegt wurden, geben, nach vor ausgegangenem Trocknen mit Benzol oder Toluol systematisch behandelt, einen Auszug, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine braunschwarze, wachsartige Masse hinterlässt, in welcher sich beim Erkalten mehr oder weniger Schwefelkristalle eingebettet finden. Die Ausbeute betrug bei dem erstgenannten Moor rund 4 pCt., bei dem zweiten war sie erheblich geringer, insofern, als nur  $1\frac{1}{2}$  pCt. Wachs erhalten wurden. Der offenbar auf die Thätigkeit der Schwefelbakterien zurückzuführende Schwefelgehalt im Moor ist verhältnismässig hoch, konnten doch in einem Falle aus dem Wachs des Franzensbader Moors durch vorsichtiges Umschmelzen allein 4.5 pCt. Schwefel in Substanz abgetrennt werden, während weitere 5.87 pCt. durch Auskochen mittels Kalkmilch erhalten wurden. Das Wachs des Moors von Elster enthielt noch etwas mehr davon, laut Analyse mittels Salpeterschmelze 11.26 pCt.

Unter diesen Umständen würde es wohl schwer gelungen sein, aus der auch noch Asche enthaltenden unreinen Substanz etwas Fassbarés herauszuarbeiten, wenn nicht G. Krämer zufällig mit einem Vorkommen von Bacillariaceen bekannt geworden wäre, das, wohl fast einzig in seiner Art, nicht nur gestattete, die erwähnte wachsartige Substanz in für die Untersuchung ausreichender Menge und in grösserer Reinheit darzustellen, sondern auch die in Nachstehendem enthaltenen Schlüsse aufzubauen, welche, wie wir glauben, geeignet sind, die viel umstrittene Frage nach dem Rohmaterial für die Erdölbildung, zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

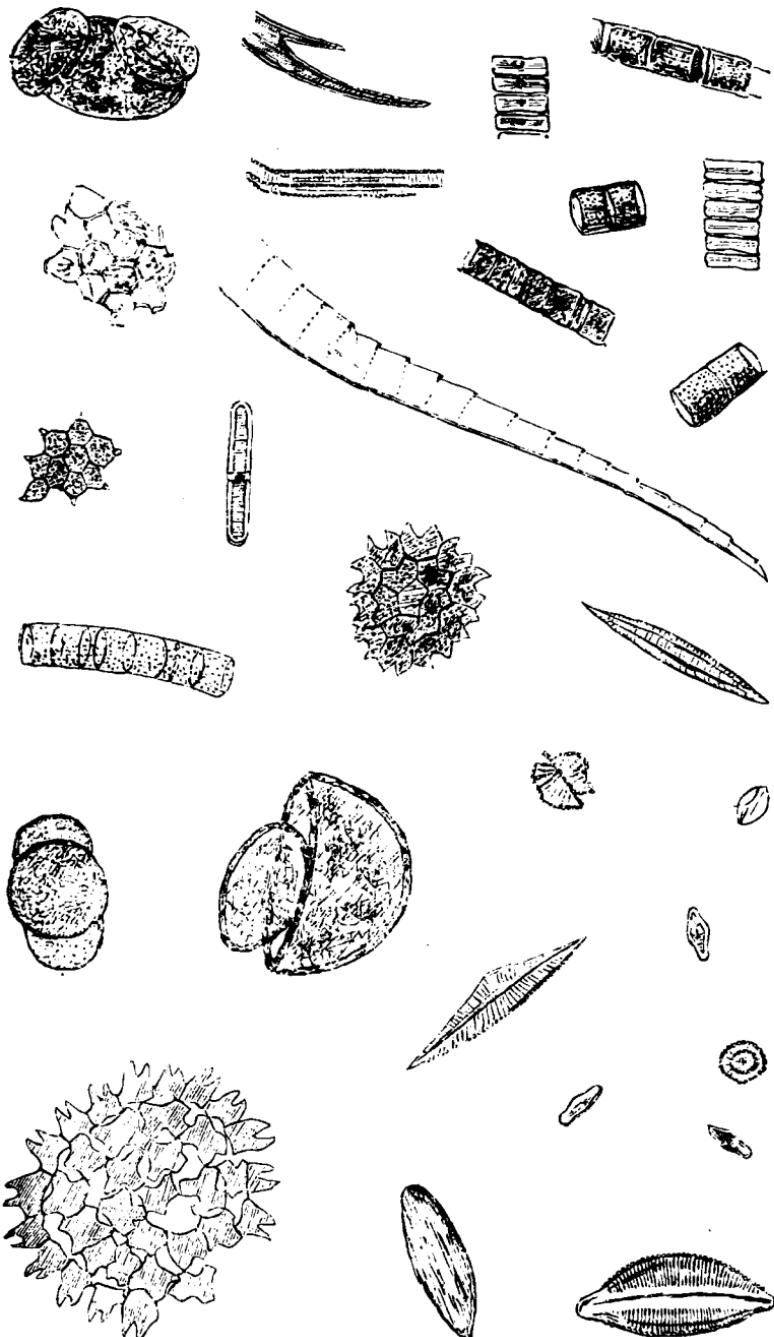
Auf dem in der Uckermark befindlichen Gute Ludwigshof, Hrn. Rittmeister a. D. Köhlmann gehörig, befindet sich ein, wie mir berichtet wurde, vor vielen Jahren nach dem benachbarten Haff abgelaessener See von etwa 900 Hektaren Fläche, der seitdem von einer dichten, etwa 1 Fuss starken Torfdecke überwachsen ist, unter welcher sich in einer bis 14 m mächtigen Schicht eine graubraune, krümelige, sich etwas fettig anführende Masse befindet. Die Torfdecke ist hinreichend tragfähig, sodass man selbst mit einem nicht zu schweren Wagen darüber fahren kann, ohne einzusinken, doch ist die darunter befindliche schwammige Masse so elastisch, dass jede Belastung eine

weithin sich fortpflanzende Wellenbewegung der Decke verursacht und das Gehen darüber etwa dem auf dem Deck eines Schiffes vergleichbar ist. Durch Bohrversuche ist festgestellt worden, dass der gesammte See in einer durchschnittlichen Mächtigkeit von etwa 7 m von dieser bräunlichen Masse erfüllt ist, der man Mangels einer besseren Bezeichnung den Namen »Seeschlick« gegeben hat. Schon der Augenschein lässt erkennen, dass sie stark wasserhaltig ist, ihre materiellen Bestandtheile sind aber von zarterer Beschaffenheit, da die Masse, zwischen den Fingern zerrieben, kaum fühlbar ist. An die Luft gebracht, giebt sie das Wasser nur sehr langsam ab, trocknet aber schliesslich zu einer hornartigen Masse zusammen, die nur schwierig zu zerkleinern ist. Sie dient gegenwärtig zu Düngezwecken und sollte ihres starken Stickstoffgehaltes wegen — verschiedene Beobachter haben davon in der Trockensubstanz über 3 pCt. nachgewiesen — in grossem Maassstabe auf Ammoniak verarbeitet werden. Die Masse enthält etwa 88—90 pCt. Wasser mit Spuren von Ammoniak und zeichnet sich durch ihre Haltbarkeit aus, da sie selbst in einem nur lose verschlossenen Glase aufbewahrt, viele Wochen hindurch unverändert bleibt. Unter das Mikroskop gebracht, erwieist sie sich vorwiegend aus Bacillariaceen-Formen bestehend, wie sie die beistehende Tafel (S. 2943) wiedergiebt, darunter Navicularia-, Melosira-, Pleurosigma-, Nostoc-Arten u. a. m. Neben diesen noch gut erhaltenen Formen findet man viele Bruchstücke, worunter auch Desmidiaceen und Theile höher organisirter Pflanzen sind, der überwiegende Theil der Masse besteht indess aus jenen Bacillariaceenarten. Beim Aufstreichen auf eine verglühete Thonplatte wird das Wasser sehr schnell abgesaugt und es hinterbleibt ein dunkelgraues, krümeliges Pulver, das, im Platintiegel erhitzt, sich schnell schwärzt und unter Ausstossung übelriechender Dämpfe erhebliche Mengen organischer Substanz verbrennen lässt. Schliesslich hinterbleibt der etwa 50 pCt. betragende unorganische Bestandtheil, der analysirt wie folgt zusammengesetzt gefunden wurde:

|                                   |      |      |
|-----------------------------------|------|------|
| Kieselsäure . . . . .             | 76.3 | pCt. |
| Thonerde . . . . .                | 8.0  | »    |
| Eisenoxyd . . . . .               | 2.8  | »    |
| Calciumoxyd . . . . .             | 7.6  | »    |
| Magnesia . . . . .                | 2.2  | »    |
| Alkalien . . . . .                | 2.2  | »    |
| Verlust und Kohlensäure . . . . . | 0.9  | »    |

Man hat es offenbar im See von Ludwigshof mit einem grossen Leichenfeld von Bacillariaceen zu thun, die, viele Jahrhunderte hindurch auf einander wachsend, den See schliesslich ganz ausgefüllt haben, der dann, nachdem er abgelassen, von Torfgewächsen überwuchert worden ist.

Maassstab 1 : 800



Wird die durch Absaugen auf der Thonplatte erhaltene trockne Masse mit Benzol wiederholt ausgekocht, so giebt sie, wenn auch schwer, an dieses die in ihr enthaltene fettige Substanz ab. Beim Verdampfen des Benzols hinterbleibt eine gelbe bis dunkelbraune, paraffinartige Substanz, die von rauchender Salpetersäure in der Kälte kaum angegriffen wird. Beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einer wachsartigen Masse zusammen, die, aus Alkohol, in welchem sie sich nur sehr schwer löst, umkristallisiert, ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver giebt, das bei etwa  $75^{\circ}$  schmilzt. In dem Alkohol gelöst, bleibt dann eine Paraffinschmiere, die beim Verdampfen desselben erhalten wird und offenbar mit dem Paraffinöl gewisser Erdöle nahe verwandt ist. Wiederholtes Reinigen des erhaltenen Pulvers erhöht den Schmelzpunkt auf  $79^{\circ}$ . Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das von Beilstein und Wiegand<sup>1)</sup> aus dem Erdwachs von Tscheleken erhaltene Leken, und es lag daher nahe, in dem Schlickauszug einen Verwandten des Erdwachses zu vermuten. Zur Erzielung reichlicherer Ausbeuten haben wir den Seeschlick zuvor längere Zeit mit 5-procentiger Salzsäure gekocht, wodurch nahezu die Hälfte der Trockensubstanz unter reichlicher Bildung Fehling'sche Lösung reducirender Stoffe (Kohlehydrate) und organischer Säuren, deren Untersuchung noch aussteht, in Lösung ging. Der ungelöst bleibende Theil wurde nach dem Trocknen im Soxhlet-Apparat mit Toluol ausgezogen.

In drei Versuchen gaben je 300 g der Substanz

10.7 g 10.9 g 10.8 g Diatomeenwachs.

im Durchschnitt also 3.6 pCt.

Das Wachs ist äusserlich kaum von Erdwachs zu unterscheiden. Es ist schwarzbraun, fettglänzend, von asphaltartigem Bruch, schmilzt bei  $50-70^{\circ}$  und enthält, ungleich dem Wachs aus den Mooren, keine sichtbaren Mengen Schwefel, doch lassen sich durch die Salpeterschmelze 0.97 pCt. davon nachweisen.

Auch an Asche enthält das Wachs noch 2.42 pCt.

Bei der Verbrennung erhielt man Zahlen, welche auf ziemlich hohen Sauerstoff hinweisen, der in Form der Säure eines Esters in dem Wachs enthalten sein dürfte.

Kohlenstoff . . . . . 73.5 pCt.; 73.5 pCt.

Wasserstoff . . . . . 11.5 → 10.9

Gegen kalte rauchende Salpetersäure ist das Diatomeenwachs wie das Erdwachs nahezu unempfindlich. In der Wärme wird es indessen stark angegriffen, sodass in einem Falle 38 pCt. vom Wachs in Lösung gingen, vom Erdwachs dagegen nur 8 pCt. Die ungelöst ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1547.

bleibende, paraffinartige Masse ist die, welche nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol den lekenartigen, bei  $79^{\circ}$  schmelzenden Körper giebt.

Beim Erwärmten auf  $150^{\circ}$  und darüber entwichen von 20 pCt. Wachs aus Franzensbader Moor 1 L Gas, das etwa 10 pCt. Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure und Kohlenoxyd enthielt, und es destillirten sodann bei weiterem Erhitzen auf  $300^{\circ}$  und darüber 11.1 g öliges Destillat neben 0.6 g Wasser über. Aus dem Destillat konnten 1.8 g krystallinische Substanz ausgezogen werden, die nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol unscharf zwischen  $51^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  schmolz und bei der Verbrennung

Kohlenstoff 83.90, 83.40 pCt., Wasserstoff 14.00, 14.61 pCt. gab, ein Beweis, dass sie noch nicht ganz frei von Sauerstoff war, was sich auch durch die noch bemerkbare Reaction mit Schwefelsäure kund that.

Erhitzt man Erdwachs in gleicher Weise, so bemerkt man doch gewisse Unterschiede.

Durch die Güte des Hrn. Compes in Düsseldorf waren wir in der Lage, sehr verschiedene, aus dessen Wachsgruben in Ostgalizien stammende, rohe und ausgeschmolzene Ozokerite zu untersuchen, wobei sich indessen ergab, dass wesentliche Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen schmelzenden Wachssorten nicht wahrzunehmen waren. So lieferten z. B. alle, einerlei ob hoch, ob niedrig schmelzende Sorten das Beilstein'sche Leken vom Schnp.  $79^{\circ}$ , welches nach der Schwefelsäure-Methode von E. von Boyen<sup>1)</sup> in bis zu 80 pCt. steigender Ausbeute erhalten werden konnte. Wiederholtes Umkristallisiren erhöhte übrigens den Schmelzpunkt nicht, sodass das Leken ganz einheitlich zu sein scheint. Nur aus dem sogenannten Marmorwachs konnte ein bei  $98^{\circ}$  schmelzender Körper ausgezogen werden, der auch von Anderen schon erhalten worden ist. Derselbe enthielt, im Gegensatz zu den meisten Erdwachssorten, noch mehr oder weniger harzige, verseifbare, also sauerstoffhaltige Substanzen, welche durch die Behandlung mit Schwefelsäure zerstört werden.

Der Schwefelgehalt des ausgeschmolzenen Erdwachses betrug 0.148 pCt.

Bei der Destillation gaben 100 g dieses Wachses 78 pCt. Destillat, neben 600 ccm Gas und 21 g Rückstand, der sich fast ganz in Benzol löste und also nur wenig Kohle enthielt.

Wasser wurde nicht abgeschieden. Das Gas war nahezu frei von Kohlensäure und Kohlenoxyd, dagegen enthielt es kleine Mengen Schwefelwasserstoff. Man erkennt hieraus, dass das untersuchte Erdwachs grössere Mengen Sauerstoff nicht enthalten hat.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chemie 1898, 383.

Der Unterschied in dem Verhalten des Erd- und Diatomeen-Wachs tritt besonders hervor in dem beiderseitigen Verhalten gegen alkoholisches Kali und bei der Druckdestillation.

Vom Erdwachs werden nur ganz geringe Mengen verseift, das Diatomeenwachs löst sich bis auf 10 pCt. auf, welche in Form eines spröden Harzes, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf, aus der Kalilösung mit Aether ausgezogen werden können.

Zu der Druckdestillation bedienten wir uns des schon von Thorpe und Young<sup>1)</sup> bei ihren Paraffinspaltungen benutzten, im stumpfen Winkel gebogenen Rohrs aus schwer schmelzbarem Glase, das später auch von Engler bei der Druckdestillation von Fischthran verwendet wurde.

Wird das Diatomeenwachs wiederholt darin überdestillirt, so spaltet es sich ganz in gastörmige und flüssige, von festem Paraffin fast freie Kohlenwasserstoffe, die, abgesehen von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, durchaus den Charakter der Erdölkohlenwasserstoffe zeigen, nur dass das Gas noch, ausser den Carbüren, Koblen-säure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthält, von welchen Gasen in dem Erdöl-Gase, in der Regel nur Spuren vorkommen. Auch beobachtet man in dem flüssigen Destillat stets kleine Wassertropfen.

Leider haben wir durch das häufige Springen der Rohre einen beträchtlichen Theil des verfügbaren Materials eingebüsst, sodass die Mengen Druckdestillat nur genügten, um qualitativ die Identität mit den nachstehend beschriebenen, in grösserer Menge erhaltenen Druckdestillaten festzulegen. Diese Uebereinstimmung erstreckte sich auf das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Rohdestillats sowie auf dessen Gehalt an Brom entfärbenden Körpern. Von der von 130—290° siedenden mittleren Fraction, welche die eigentlichen Petroleumkohlenwasserstoffe vorstellt, wurden 3.6 pCt. Brom entfärbt.

Erdwachs liefert, in dem geschlossenen Rohr erhitzt, gleichfalls solche Destillate, nur spaltet sich kein Wasser ab und das Gas ist bis auf kleine Mengen Schwefelwasserstoff frei von den oben genannten Antheilen. Um das Verhalten desselben bei der Druckdestillation noch genauer zu studiren, haben wir schliesslich grössere Mengen davon in einem Metallapparat unter einem Druck von 20—25 Atmosphären abdestillirt und obwohl bei der erforderlichen hohen Temperatur kleine Undichtheiten nicht zu vermeiden waren, befriedigend unter einander stimmende Zahlen erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 165, 1.

So gaben 500 g eines Gemisches verschiedener Erdwachssorten:

332 g leicht flüssiges Destillat,  
28 g schwerer » »  
67 g Rückstand,  
22 L Gas.

Der Rückstand enthielt 31 g in Benzol unlösliche Kohle und 36 g festes Paraffin. Das gesammte Destillat enthielt so viel ungesättigte Bestandtheile, dass 100 g davon 40 g Brom entfärbten. Bei der Fractionirung des 332 g betragenden Destillats erhielt man:

|                             |       |                       |
|-----------------------------|-------|-----------------------|
| I. bis 70° siedende Anteile | 17 g  | vom spec. Gew. 0.630, |
| II. » 130° »                | 56 g  | » 0.712,              |
| III. » 290° »               | 213 g | » 0.720,              |
| Rückstand                   | 40 g  | » 0.820.              |

Letzterer schied beim Erkalten noch festes Paraffin aus.

Fraction III entfärbte genau wie das entsprechende Destillat aus dem Diatomeenwachs nur 3.6 pCt. Brom und gab nach dem völligen Auswaschen mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure ein von Carbüren freies Kohlenwasserstoffgemisch, das mit dem in gleicher Weise aus Erdöl von Tegernsee erhaltenen Gemisch die gleichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung zeigte.

Zur Sicherstellung dieser Thatsache ist der Versuch mit verschiedenen schmelzenden Erdwachssorten viermal wiederholt worden, und da man weder in den Siedepunkten der Rohdestillate, noch in deren Gehalt an Brom entfärbenden Bestandtheilen bemerkbare Unterschiede wahrnahm, so sind die Rohdestillate für die weitere Untersuchung vereinigt worden. In Folge noch etwas zunehmender Undichtheit der Apparate sind im Durchschnitt aus 500 g Erdwachs indessen nur erhalten worden:

Destillat . . . . . 300 g,  
Rückstand mit 18 pCt. Kohle 75 g,  
Gas 30 L (à 0.7 g) . . . . 27 g,  
Verlust . . . . . 98 g.

Wasserbildung wurde niemals beobachtet.

Das Destillat hatte wie das erst erhaltene 0.760 spec. Gew. und liess sich in annähernd die gleichen Fractionen trennen. Die 55.6 pCt. betragende Petroleumfraction von 130—290° Sdp. hatte ein specifisches Gewicht von 0.790 und zeigte nach dem völligen Auswaschen der Carbüre mittels concentrirter und rauchender Schwefelsäure, wobei in dem einen Fall 13, in einem anderen 17 pCt. Verlust entstanden, die gleichen Eigenschaften wie die im ersten Versuch erhaltene Fraction. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durch Gefrierpunkts-

erniedrigung ergab 145.2 und 148.9, im Mittel 147.0, die Verbrennung des Petroleums

|             | aus Erdwachs | aus Tegernsee-Erdöl |
|-------------|--------------|---------------------|
| Kohlenstoff | 84.70 pCt.   | 84.54, 84.44 pCt.   |
| Wasserstoff | 15.35 "      | 15.10, 15.08 "      |

Da im Tegernsee-Oel geringe Mengen Schwefel enthalten sind, so entsprechen diese Zahlen einem mittleren Kohlenwasserstoffgemisch, das, nach der Formel  $C_{11}H_{24}$  zusammengesetzt, ein Molekulargewicht von 156 haben und bei der Analyse 84.69 pCt. Kohlenstoff und 15.31 pCt. Wasserstoff ergeben würde.

Das mit leuchtender Flamme brennbare Gas enthielt, neben minimalen Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, 25.5 pCt. von rauchender Schwefelsäure absorbirbarer Carbüre (Olefine), der Rest bestand aus Methan.

Der Umstand, dass das Diatomeenwachs bei der Druckdestillation zum Unterschiede vom Erdwachs immer etwas Kohlensäure und Wasser abspaltet, war Veranlassung, auch noch ein Paar Pflanzenwachse einer ähnlichen Behandlung zu unterziehen:

300 g Carnaubawachs lieferten bei der Druckdestillation

Destillat 172 g,  
Rückstand 29 g,  
Gas. . . 21 L.

Aus dem Destillat liessen sich wiederum 57 pCt. einer Fraction von 130—290° siedend und von 0.790 spec. Gew. erhalten, die mit Schwefelsäure, in gleicher Weise wie oben beschrieben gewaschen, ein Petroleum von nahezu derselben Zusammensetzung wie das aus Erdwachs und Erdöl erhaltene gab.

Petroleum aus Carnaubawachs  
Kohlenstoff . . . 84.90 pCt.  
Wasserstoff . . . 15.10 "

Das Molekulargewicht fand man, dem etwas höheren Kohlenstoffgehalt entsprechend, im Mittel zu 169.

Das Gas enthielt aber neben Methan

2.5 pCt. Kohlensäure,  
4.0 " Koblenoxyd,  
20.5 " Olefine.

Aus 300 g Japanwachs wurden nur 139 g Destillat erhalten und 29 L Gas. Beide verhielten sich ganz wie Destillat und Gas aus dem Carnaubawachs. Die bei 130—290° abgenommene Mittelfraction lieferte nach dem Waschen ein Petroleum von gleicher Zusammensetzung wie das aus Carnaubawachs:

Kohlenstoff . . . 84.99 pCt.  
Wasserstoff . . . 15.10 "

Molekulargewicht im Mittel 166.

Die vergleichende Untersuchung des Wachses aus den Mooren und dem Seeschlick hat leider in Folge der über die Abgabe desselben aus geschäftlichen Rücksichten zeitweilig verhängten Sperre nicht diejenige Abrundung erfahren können, welche im Interesse der Sache wünschenswerth gewesen wäre. Namentlich wäre es von Werth gewesen, die engen Beziehungen des Diatomeenwachses zum Erdwachs noch näher darzulegen, welche sich aus den übereinstimmenden äusseren Eigenschaften, dem Verhalten bei der Destillation unter Druck, dem beiderseitigen Schwefelgehalt und selbst noch dem Gehalt an verseifbaren Substanzen in gewissen rohen Erdwachssorten ergeben. Auch müsste versucht werden, den Uebergang des einen in das andere experimentell zu bewirken. Als ein diesen Uebergang vermittelndes Agens würde das kohlensaure Ammonium in Betracht zu ziehen sein, das ja zweifellos als Spaltungsproduct des eisenshaltigen Inhalts der Diatomeenzellen auftreten wird. Es hat sich aber gezeigt, dass, während Japanwachs von wässrigem kohlensaurem Ammonium leicht verseift wird, dies mit dem Diatomeenwachs sowohl wie mit dem Carnaubawachs nicht ohne Weiteres gelingt und vermutlich eine weit längere Zeit dafür nöthig sein wird. Aus dem gesammten Verhalten wird man einstweilen abzuleiten haben, dass das Diatomeenwachs eine mehr esterartige Verbindung ist, welche den Pflanzenwachsen nahe steht, deren organische Säuren aber, ähnlich der Abietinsäure, ausser Koblenoxyd und Kohlensäure noch Wasser abzuspalten vermögen. Wir hoffen, die der Beschaffung von Seeschlick derzeit sich entgegenstellenden Schwierigkeiten noch zu überwinden und beabsichtigen dann, auch das Diatomeenwachs in dem Metallapparat durch Druckdestillation in Petroleum überzuführen, um die so gewonnenen grösseren Mengen Petroleum dem Vergleich noch eingehender zu unterziehen, wenn auch nicht zu bezweifeln ist, dass sich alle die im Druckrohr beobachteten Erscheinungen wiederholen werden. Was die Untersuchung jetzt schon sicher festgelegt hat, ist der leichte Uebergang des Diatomeenwachses und aller damit verwandten Arten von Pflanzenwachs und Erdwachs in Petroleumkohlenwasserstoffe, und das damit verbundene Auftreten von methanreichen Gasen, wie sie sich an den Petroleumfundstätten in oft so überwältigenden Mengen zeigen und wie bekannt als Naturgas in grösstem Maassstabe zu industriellen Zwecken verwerthet werden.

Der von uns vorausgesetzte Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdwachs und Erdöl drückt sich übrigens auch noch in der Verwandtschaft des diese Fossilien nach aussen hin abschliessenden Deckgebirges aus, dessen Zusammensetzung der der Kieselpanzer, wie sich gezeigt hat, nahe steht.

So wurde die Zusammensetzung der das Erdwachs in einer Grube Ostgaliziens begleitenden Mineralsubstanz wie folgt gefunden:

|                   | I. bei 64 m | II. bei 150 m Tiefe: |
|-------------------|-------------|----------------------|
| Kieselsäure . . . | 49.0 pCt.   | 62.1 pCt.            |
| Thonerde . . .    | 21.0 »      | 20.9 »               |
| Kalk . . . .      | 8.1 »       | 6.3 »                |
| Kohlensäure . . . | 9.3 »       | 6.5 »                |

Oder in der geglühten kohlensäurefreien Substanz:

|                   | I. bei 64 m | II. bei 150 m Tiefe: |
|-------------------|-------------|----------------------|
| Kieselsäure . . . | 54.0 pCt.   | 66.5 pCt.            |
| Thonerde . . . .  | 23.2 »      | 22.4 »               |
| Kalk . . . . .    | 8.7 »       | 6.7 »                |

Die Asche des Seeschlicks in kohlensäurefreiem Zustande ergab folgende Zahlen:

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| Kieselsäure . . . . . | 76.3 pCt. |
| Thonerde . . . . .    | 8.0 »     |
| Kalk . . . . .        | 7.6 »     |

Die neuerdings wieder aufgenommenen Bohrarbeiten am Tegernsee haben uns auch in den Stand gesetzt, den einem fündig gewordenen Bohrloch in verschiedenen Tiefen entnommenen Bohrschlamm zu untersuchen und haben wir mit ihm die folgenden Zahlen erhalten:

|             | I. 95/96 m | II. 158/9 m | III. 190/1 m | IV. 240/3 m |
|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| Kieselsäure | 31.30 pCt. | 32.6 pCt.   | 25.5 pCt.    | 14.7 pCt.   |
| Thonerde    | 15.90 »    | 16.8 »      | 12.2 »       | 6.1 »       |
| Kalk        | 24.14 »    | 22.2 »      | 31.6 »       | 29.7 »      |
| Magnesia    | 1.44 »     |             |              |             |
| Alkalien    | 4.08 »     |             |              |             |
| Kohlensäure | 19.75 »    | 21.7 »      | 27.7 »       | 28.5 »      |

Bei II — IV wurden nur die Stoffe, auf welche es hier ankommt, nämlich Kalk, Kieselsäure und Thonerde, bestimmt, auf verglühte, also kohlensäurefreie Substanz umgerechnet, ergibt sich:

|                   | I.   | II.  | III. | IV.       |
|-------------------|------|------|------|-----------|
| Kieselsäure . . . | 39.3 | 41.0 | 36.1 | 22.9 pCt. |
| Thonerde . . .    | 20.1 | 22.7 | 16.7 | 9.9 »     |
| Kalk . . . .      | 30.7 | 28.4 | 44.3 | 46.1 »    |

Die anorganischen Bestandtheile des Seeschlicks sind also noch in den tiefsten Schichten des durchsunkenen Deckgebirges nachzuweisen, wenn auch, wie wir annehmen durch den Hinzutritt des Gebirgsschlammes, in einem anderen Verhältniss, wie sie in jenem enthalten sind.

Leider ist es einstweilen nicht gelungen, in dem Gebirgsschlamm oder in der Gangart noch unverletzte Kieselpanzer aufzufinden, wodurch ja die angenommene Verwandtschaft des Wachses mit dem Erdöl am kräftigsten gestützt werden würde. Es war dies aber auch kaum zu erwarten, da die äusserst feinen Gebilde dem Gebirgsdruck und wohl mehr noch der, ungeheuren Zeiträume hindurch thätig gewesenen

Wirkung des Wassers und des kohlensauren Ammoniums auf die Dauer nicht haben widerstehen können. Wir beobachteten wenigstens, dass mit einer Lösung des gedachten Reagens längere Zeit behandelter Seeschlick, namentlich an dem feinen Netzwerk der Melosiraarten, eine gewisse Corrosion erkennen lässt.

Bei der von uns vertretenen Annahme, dass der überwiegende Theil des Erdöls seinen Ursprung dem Diatomeenwachs und in zweiter Linie dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus entstandenen Erdwachs verdankt, bleibt immer noch eine Schwierigkeit, auf die hier eingegangen werden muss.

Man kann die natürlich vorkommenden Erdöle ihrem chemischen Charakter nach in drei grosse Gruppen theilen, denen sich dann noch viele kleinere unterordnen lassen, nämlich in mehr oder weniger paraffinreiche Erdöle mit geringen Gehalt an hochsiedenden, viscösen Stoffen, in paraffinarme Erdöle mit hohem Gehalt an solchen und endlich in Erdöle mit hohem Asphaltgehalt.

Geringer oder ganz fehlender Druck bzw. niedrige Temperatur bedingt das Entstehen der erstgenannten Erdöle, die wohl am verbreitetsten sind und in grösster Menge vorkommen, so z. B. die meisten Erdöle von Pensylvanien, Galizien und das von Tegernsee. Starker Druck, verbunden vielleicht mit Ueberhitzung, liefert das zweitgenannte Erdöl, wie es in Baku, im Staate Ohio und in Oelheim gefunden wird, wobei die gleichzeitige Wirkung des stets vorhandenen Schwefels das Erdöl auch noch mit flüchtigen Schwefelverbindungen beladen kann, welche den Geruch der daraus erhältlichen Destillate dann recht unangenehm beeinflussen. Verstärkte Wirkung des Schwefels verbunden mit der des Luftsauerstoffs bedingt endlich die Bildung der stark asphaltartigen Erdöle der dritten Gruppe, wie sie durch manche Erdöle Rumäniens und die vom Oberelsass repräsentirt sind. Nun sind in den Fractionen aller Erdöle, einerlei welcher Gruppe sie angehören, vorausgesetzt, dass bei der Destillation derselben jede Ueberhitzung vermieden ist, was nur sehr verminderter Druck erreicht, Brom entfärbende Anteile in der Regel nur in ganz verschwindender Menge enthalten, dagegen finden sich in den hochsiedenden Fractionen die erwähnten, mehr viscösen Stoffe. Da nun bei der Druckdestillation immer beträchtliche Mengen Brom entfärbender Substanzen auftreten, diese aber in dem Erdöl fast ganz fehlen, so müssen sie vermöge ihrer eigenartigen Beschaffenheit in die viscösen Stoffe übergegangen sein. Dies ist nun auch die fast allgemein getheilte Meinung, die auch schon von Prof. Engler und Anderen ausgesprochen worden ist. Man nimmt an, dass die ungesättigten Bestandtheile der Druckdestillate durch Selbstpolymerisirung oder durch Zusammentritt mit anderen kohlenstoffreicher Substanzen in diese hochsiedenden viscösen Stoffe, welche man in den Erdölen antrifft, übergegangen sind. Man kennt eine

ganze Anzahl von zur Selbstpolymerisirung neigenden Stoffen, wir brauchen nur an das Acetylen, das Isopren, das Cyclopentadien, das Styrol und Inden zu erinnern, welche fast sämmtlich unter den Druckdestillaten nachzuweisen sein dürften. Man kennt die Eigenschaft der Olefine und der noch wasserstoffärmeren Verbindungen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu hoch siedenden Stoffen zusammenzutreten, die zum Theil gerade durch grosse Viscosität ausgezeichnet sind. Wir selbst haben solche aus dem Allylen bezw. dem Allylalkohol erhältlichen Körper beschrieben, so das Dimethyldicumylmethan, das in seiner Viscosität die besten Schmieröle weit überragt<sup>1)</sup>. Es ist insbesondere auch nachgewiesen, erst kürzlich von Engler<sup>2)</sup>, dem z. Z. wohl hervorragendsten Kenner aller sich auf das Erdöl beziehenden Fragen, dass die rohen Druckdestillate in Folge der darin enthaltenen ungesättigten Bestandtheile nach längerem Stehen freiwillig verharzen, also specifisch schwerer werden und alsdann höher siedende, nicht mehr Brom entfärrende Substanzen enthalten. Es ist also höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass in den langen Zeiträumen, welche bei diesen Vorgängen in der Natur gewirkt haben müssen, diese im Anfang mit entstandenen ungesättigten Körpern in hochmolekulare, Brom nicht mehr addirende Stoffe übergegangen sind, wie wir sie in den Erdölen antreffen.

Immerhin fehlt der exakte Beweis, der aber nur schwer zu führen sein dürfte, wenn es nicht gelingt, einzelne Individuen dieser Stoffe abzuscheiden. Dass das keine leichte Aufgabe ist, haben wir schon in der eben citirten Arbeit betont; es liegt dies wesentlich daran, dass jene hochsiedenden Fractionen des Erdöls mehr oder weniger Paraffinöle enthalten mit dem gleichen Siedepunkt, aber von weit geringerem Kohlenstoffgehalt. Auch die synthetische Darstellung solcher Stoffe aus anderen Componenten der Druckdestillate, wie z. B. aus dem Cyclopentadien, ist trotz wiederholter Anläufe dazu nicht gelungen, was wohl der grossen Labilität dieser Körper zugeschrieben werden muss. Bekanntlich führten wir die Reaction auch nicht mit Allylen, sondern mit Allylalkohol durch.

Es giebt nun aber noch einen dritten Weg, hinter das Geheimniess der chemischen Constitution dieser Körper zu kommen, und das ist der Weg der Druckdestillation, von der zu erwarten steht, dass sie wenigstens die stabileren Componenten derselben, also die aromatischen Stoffe, kennen lehren wird. Es ist uns gelungen, aus dem gewöhnlichen Harz ein sauerstofffreies Oel zu erhalten, dessen Zusammensetzung die der Abietinsäure abzüglich 2 Mol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2363.

Kohlensäure und 1 Mol. Wasser ist, also der Formel  $C_{43}H_{62}$  entspricht.

Gef. Kohlenstoff 88.93, Ber. 89.07,  
Wasserstoff 10.77, 10.96.

Auch dieses Oel zeichnet sich durch hohe Viscosität, selbst noch in der Wärme, aus. Wir beabsichtigen, dieses Oel zu spalten, und hoffen dann, aus den Bruchstücken desselben einen Rückschluss auf seine Constitution machen zu können.

Was die von G. Kraemer schon in der chemischen Section der Münchener Naturforscherversammlung zunächst nur in seinem Namen vertretene Ansicht von dem Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdöl unseres Erachtens ganz besonders stützt, ist die damit gegebene Möglichkeit, das Auftreten der ungeheuren Mengen von Erdöl, welche an so vielen Stellen unseres Erdballs beobachtet sind, gemeinverständlich zu erklären. Das lässt keine der bisher erörterten Theorien für die Erdölbildung und insbesondere auch nicht die, welche dabei von thierischem Fett ausgeht, in befriedigender Weise zu. Gewiss kann man aus dem thierischen Fett, wie auch aus allen Pflanzenfetten, Erdöl entstehen lassen; auf welche Weise dieses Fett sich aber in solchen Massen ansammeln konnte, wie sie nötig waren, um nur die bis jetzt erschlossenen Erdölbassins am Alleghanygebirge, am Kaukasus oder auch nur an den Karpathen zu füllen, das hat noch Niemand einwurfsfrei zu sagen gewusst. Anders, wenn das Diatomeenwachs als Material für das Erdöl gedient hat. Die ungeheure Verbreitung dieser mikroskopischen Lebewesen, ihre erstaunlich schnelle Fortpflanzung lässt auch die kühnste Annahme nicht zu kühn erscheinen. Der See von Ludwigshof giebt einen Anhalt dafür. Dieser nur 900 H. grosse See enthält bei 7 m Mächtigkeit 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit 6.3 Millionen Tonnen Trockensubstanz, welche nach der durchschnittlich erhaltenen Ausbeute von 3.6 pCt. rund 2 Millionen dz. Wachs liefern würden. Nichts hindert nun anzunehmen, dass in den Zeiten des Tertiär und den noch älteren geologischen Epochen unter weit günstigeren Vegetationsbedingungen Seen von der Ausdehnung eines Bodensees oder gar eines Kaspiisees mit Diatomeenschlamm angefüllt wurden, deren Wachsgehalt dann unter gewissen Verhältnissen zur Erdölbildung hat dienen können. Mit den daraus zu berechnenden Mengen lassen sich selbst die ergiebigsten Fundstätten der Gegenwart noch weit in den Schatten stellen.

Wie gezwungen ist dagegen die Annahme der Erdölbildung aus dem Fett der Thierleiber! Nach dieser soll etwa durch den Einbruch von Seewasser in ein bis dahin durch Barren abgeschlossenes Seebecken, oder durch andere Umstände zeitweilig die gesammte Fauna desselben zum Absterben gebracht sein und deren Fett dann durch Ueber-

lagerung von Schlamm als Material für das Erdöl gedient haben. Ein noch so grosser Fischreichthum in einem Becken wie selbst dem des Kaspisees würde solche Mengen, wie sie den Fundstätten an dessen Ge-staden entströmen, wo oft ein einziges Bohrloch Millionen von Kilo an einem Tage liefert, niemals hergeben können. Gewiss ist aus dem Fett von abgestorbenen Seethierleibern des Oesteren Erdöl entstanden. Unter besonderen Umständen mögen sogar auch kleine Lager davon gebildet sein, obwohl man diesen Vorgang wohl besser mit der Ent-stehung der Oelschieferlager in Beziehung bringen darf. Die grossen Erdölbassins, wie sie nach und nach in allen Erdtheilen aufge-funden werden, danken wir nach unserer Ueberzeugung vorzugsweise dem Druckdestillat des Diatomeenwachses.

Wie das hat geschehen und wie die Eigenthümlichkeiten und Verschiedenheiten des Erdölvorkommens erklärt werden können, ist in München darzulegen versucht worden. Wir wollen davon hier wiederholen, was zum Verständniss unserer Stellung zu der Frage beitragen kann.

Die Faltung der Erdkruste liess die Gebirge entstehen und den-entsprechend auch die Einsenkungen der Erdoberfläche. Diese füllten sich mit den von den Gebirgen herabströmenden Wässern an und gaben in den so entstandenen Seen von jedmöglicher Ausdehnung die Bedingungen zur Entwicklung dieser mikroskopischen Gebilde. Die Seen wurden von diesen tofsartig wuchernden Massen angefüllt. Es entstanden die Seeschlicklager von je nach der Tiefe der Seen mehr oder weniger grosser Mächtigkeit. Der Detritus der Gebirge bildete, soweit er nicht zum Bau der Kieselpanzer diente, mit seinem schwereren Bestandtheile, dem Sande, den porösen Boden, während die leichteren Sinkstoffe, Thon und Kalkschlamm, zusammen mit den anorganischen Resten der Diatomeenleiber, die Decke bildeten, welche das Lager nach aussen hin abschloss. Der Druck der Massen auf einander, verbunden mit den säcularen Hebungen und Senkungen, beseitigten zuerst das Wasser in dem Seeschlick und später auch die den Zellsaft bildende, stickstoffhaltige, organische Substanz, während das Oel darin, zu Erdwachs umgebildet, zurückblieb. Auf die lösende Wirkung der bei der Zersetzung des Pflanzeneiweiss entstehenden Kohlensäure und des Ammoniaks wird wohl das Vor-kommen der ausserordentlich harten Calcitadern zurückzuführen sein, die man in dem Deckgebirge der erdölführenden Schichten stets an-trifft. Nach dem Austreiben des Wassers verstärkte sich der Druck immer mehr durch Ueberlageru des von den benachbarten Bergen noch weiter zugeführten Gesteinsschlamm, bis die zur Umbildung des Erdwachses in Erdöl nötige Grösse erreicht war.

Damit erklären sich eine ganze Reihe von Thatsachen, die dem erfahrenen Erdöltechniker geläufig sind. So zunächst die, dass die

Erdölfundstätten immer in einem gewissen Zusammenhang mit der Gebirgsbildung stehen.

Die meist senkrecht zu der Hauptgebirgskette sich erstreckenden Seen sind es, in welchen sich das grosse Schauspiel der Entwicklung dieser ungeheuren Bacillariaceenmassen abgespielt hat, welche, nachdem sie die Seen ausgefüllt, in der beschriebenen Weise umgebildet worden sind. Der sandige Seeboden bildete den Schwamm, welcher das entstandene Erdöl aufsaugte, während als deckende und vor weiteren Eingriffen schützende Schicht die vorzugsweise aus Kieselsäure, Thonerde und Kalk bestehenden, durch den Druck, oder noch wahrscheinlicher, durch die zersetzende Wirkung des kohlen-sauren Ammoniums zerstörten Zellenvände der Organismen gemischt mit dem zugeführten Gesteinsschlamm verblieben. Dabey auch die bekannte Erfahrung der Bohrtechniker, dass ein nachhaltig ergiebiges Bohrloch fast immer nur erhalten wird, nachdem die Deckschicht durchdrungen und der Oelsand erreicht ist. Allerdings findet man oft auch in gewissen Tiefen der Deckschicht und zwar in den durch den ständig darauf lastenden seitlichen Druck gebildeten Hohlräumen, gewisse Mengen Erdöl, das ja an manchen Orten sogar zu Tage tritt. In der Regel ist ein solches Vorkommen aber nicht nachhaltig und bald erschöpft. Der Seeboden, oder in der Sprache der Petroltechniker der Oelsand, ist, wenn angebohrt, das eigentliche Magazin, welches, unter dem Druck der bei der Spaltung des Erdwachses gebildeten Gase stehend, die oft ganz unglaublichen Mengen Erdöl in die Höhe schleudert. Dieser Seeboden kann flach oder tief liegen, er kann horizontal oder durch später eingetretene Verwerfungen geneigt oder gar auf den Kopf gestellt sein, ja es können mehrere solcher Seeboden über einander liegen, indem an derselben Stelle der Erdoberfläche die Hebung und Senkung sich wiederholt hat. Danach werden sich Tiefe und Mächtigkeit der Erdöllager richten. So fand man beim Beginn der Bohrthätigkeit in Pensylvanien, in Baku und an a. O. das Oel in beträchtlicher Menge schon in verhältnissmässig flachen Schichten, in 50—100 m Tiefe, während man in Ost- und West-Galizien zu den grossen Schätzen erst gelangte, nachdem man sich entschlossen hatte, 500 und mehr Meter in die Tiefe zu dringen. Auch in Rumänien, mit seinen zur Zeit so überaus ergiebigen Oelquellen, genügen einstweilen noch Flachbohrungen, um die Schätze zu heben. Andererseits sind in Pensylvanien z. B. selbst in Tiefen von 600 m die ölführenden Schichten erschöpft, man hat alsdann aber tiefer gebohrt und von Neuem Oelhorizonte erreicht, die nicht selten ergiebiger waren, als die in geringerer Tiefe angetroffenen. Damit wurde erwiesen, dass ähnlich wie die Steinkohlenflöze über einander gelagert sind, auch die Oelflöze über einander liegen können. Schon dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass die Bildung

aller Fossilien einschl. der des Erdöls auf verwandten Vorgängen beruht. In der That liegt die Schlussfolgerung nahe, dass wir hauptsächlich der Thätigkeit der Diatomeen die Bildung unserer Fossilien zu danken haben. Der Seeschlick in Ludwigshof zeigt, dass offenbar nur die eigenthümliche Structur der Zelle und die darin enthaltenen Oeltröpfchen die todten Leiber dieser Lebewesen vor zu schneller Zerstörung schützen, sodass sie torfartig, Jahrtausende hindurch, auf einander weiter wachsen können, ohne dass selbst das Pflanzeneiweiss darin zerstört wird, geschweige denn das darin enthaltene Wachs. Eine ähnliche Wirkung dürften die Diatomeen bei der Torfbildung noch heute ausüben. Auch ihr Wachsgehalt bindet gewisse Mengen Wasser, und dieses schützt dann die Cellulose der Torfgewächse vor Zerstörung. Solchen Vorgängen verdanken wir die Bildung der Steinkohle, und vielleicht auch die vieler anderer Fossilien, wie dies übrigens von manchen Geologen auch schon vertreten wird; vergl. Credner's Geologie 8. Auflage. Die Hochmoore unserer Gebirge zeigen, wie es möglich ist, durch ungemessene Zeiträume hindurch immer neue Generationen von Gewächsen niederer und höherer Ordnung auf einanderzuthürmen, deren Cellulosegehalt vor Verwesung zu bewahren und die Cellulose langsam in Kohle umzuwandeln.

Kehren wir indessen nach dieser Abschweifung zu dem Erdöl zurück. Da, wo nach Entwässerung der Seeschlickschichten und dem Zerfall des Zellinhalts, der Druck nicht genügend gewesen ist, ist das Erdwachs als solches erhalten geblieben, nur durch den Druck und die Erdwärme zu Klumpen zusammengeballt. Wer jemals die so ergiebigen Fundstätten für Erdwachs in Boryslaw u. a. a. O. Ost-Galiziens besucht hat, dem ist es klar, dass das Material da, wo es gefunden, auch entstanden sein muss, und dass demnach auch von einer Entstehung desselben durch Verdampfen stark paraffinhaltigen Erdöls, wie man früher angenommen hat, nicht die Rede sein kann, zumal sich diese Annahme schon wegen der Thatsache verbietet, dass in den Marmorwachs solche Zwischenstufen vom Pflanzen- zum Erdwachs vorliegen. In den Wachsgruben stösst man aber auch regelmäßig auf schon in der Umbildung zu Erdöl begriffenes Wachs, auf stark paraffinhaltige Oele, welche aus dem Gestein heraussickern, oder auf weicheres Erdwachs, das schon mehr oder weniger Paraffin und Oele enthält.

Die Erfahrung, dass oft in geringen Zwischenräumen Erdöle ganz verschiedener Natur bezüglich ihres Paraffingehalts gefunden werden, ist mit dieser Anschauung durchaus erklärt, wenn, wie das Experiment gezeigt hat, der mehr oder weniger hohe Druck dafür maassgebend ist. Selbstverständlich sind auch noch andere Vorgänge nicht ohne Einfluss auf die Natur des Erdöls geblieben. Vulkanische Ausbrüche in der Nachbarschaft der Erdwachslager können eine ge-

wisse Ueberhitzung verursacht haben, die dann einen Theil der flüchtigeren Spaltungsproducte verdampfen liess, ja auch wohl die primäre Lagerstätte derselben zerstörte, sodass das Oel überhaupt nur noch in Hohlräumen angetroffen wird. Ein solches Schicksal wird z. B. das Erdöl in den Hannover'schen Fundstätten von Oelheim u. a. a. O. erfahren haben, wo ja bedauerlicher Weise niemals längere Zeit hindurch ergiebige Brunnen erbohrt worden sind. Es beweisen dies auch die grossen Mengen mit dem Erdöl austretender Kochsalzlaugen, die an jenen Orten mit zu der bisherigen Unergiebigkeit der Bohrthätigkeit beigetragen haben. Ein starker Schwefelgehalt des Oels erklärt sich aus nachträglichen Einwirkungen des im Wachs enthaltenen Schwefels. Diese Einwirkung, verbunden mit der Verdampfung und Ueberhitzung kann aber auch eine starke Asphaltirung des Erdöls bewirkt haben, wie wir dies in dem Erdöl vom Elsass beobachten, ohne dass die Lagerstätte erhebliche Störungen erfuhr; oder es konnte, wenn dies geschehen war, das zerstreute, stark asphaltaltige Oel von benachbarten Kreidebänken aufgesaugt und dort ganz zu Asphalt umgebildet werden. Es würde hier zu weit führen, auf alle Möglichkeiten näher einzugehen; so viel ist gewiss, dass unter den vielen Erdölen, welche angetroffen werden, sich keines befindet, dessen Natur und Eigenthümlichkeit sich nicht durch irgend einen der gedachten Umbildungsprocesse des Wachses erklären liesse. Kurz, als Ursubstanz der meisten Erdöle, einerlei wo und wie sie vorkommen, darf das zu Erdwachs umgebildete Diatomeenwachs angenommen werden, ein Product der viele Jahrtausende alten Thätigkeit der Bacillariaceen. Die Bedingungen zur Erdölbildung sind auch zu allen Zeiten von Silur aufwärts bis in die Neuzeit hinein auf unserem Erdball vorhanden gewesen, nur hat die Mächtigkeit des Wachsthums der producirenden Lebewesen nach und nach abgenommen. Dies ist der Grund, weshalb neben den riesigen Fundstätten Pensylvaniens im Devon, welche Jahrzehnte hindurch die ganze Welt mit Petroleum versorgten, auch im Tertiär so erstaunliche Mengen Erdöl erbohrt werden, dass sie sich würdig jenen an die Seite setzen.

Aus der umfangreichen Literatur über das Thema der Erdölbildung ist ersichtlich, dass mit dieser Ansicht nicht etwa ganz Neues ausgesprochen ist. A. F. Stahl z. B. hat in der Chemikerzeitung vom 22. Februar 1899 in einem sehr beachtungswerten Artikel, auf den wir erst im Verlauf unserer Arbeiten mehr aufmerksam geworden sind, schon direct ausgesprochen, dass die Bildungstheorie aus thierischen Fetten durch die von ihm in den Kalmücken- und Kirgisens-Steppen angestellten Beobachtungen nicht gestützt werde. Er meint: Nicht Thiere oder Fett, sondern die Anhäufung organischer Materie, also das rege Leben der Pflanzenthiere (Diatomeen) in den

Seen und in den Niederungen der Steppen seien es, welchen wir das Erdöl zu danken haben. Er führt dann weiter aus, dass die verschiedenen, je nach der Mächtigkeit der Schichten abgestimmten Drucke, die Umbildung dieser organischen Materie zu Erdöl mit allen seinen Verschiedenheiten verursacht haben. Hr. Stahl war also der Wahrheit ganz nahe; hätte er den Bau der Diatomeen gekannt, das Wachs in denselben untersucht, sowie dessen Umbildung bei der Druckdestillation studirt, so würde kaum viel zu thun übrig geblieben sein. Auch Professor O. N. Witt<sup>1)</sup>), dieser ausgezeichnete Diatomeenkenner, dem wir vielerlei Aufklärung über deren Natur und Bau zu danken haben, hat bei Besprechung der Engler'schen Erdöltheorie den Gedanken, dass möglicher Weise auch die Diatomeen dafür mit herangezogen werden könnten, gestreift. Er hat ihn schliesslich aber verworfen, weil das Vorkommen dieser Organismen bis jetzt nur bis zum Tertiär rückwärts hat beobachtet werden können. Dem gegenüber darf aber wohl betont werden, dass auch in den älteren geologischen Epochen die Bedingungen zur Entwicklung dieser Wesen niedrigster Ordnung vorhanden gewesen sein müssen. Es mögen andere Species derselben gelebt haben, die Feinheit und Zerbrechlichkeit ihrer Zellenwand, sowie der schon betonte Eingriff des kohlensauren Ammoniums werden eben die Ursache ihrer Zerstörung gewesen sein, sodass sie der Möglichkeit der Beobachtung entzogen sind. Immerhin würde es von Werth sein, mit dem Deckgebirge der Erdölschächte des Devons erneute Untersuchungen anzustellen und auf Diatomeenreste zu fahnden.

Wir verhehlen uns nicht, dass die vorstehend vertretene Anschauungen von den Vorgängen, welche sich in der Natur bei der Entstehung des Erdöls abgespielt haben mögen, vor dem Blick eines auf dem Petroleumgebiete wohl erfahrenen Geologen nicht in allen Punkten Stand halten werden. Wir möchten sie auch nur als einen Versuch angesehen wissen zu erneutem Nachdenken über das interessante Problem. Dass zur endgültigen Lösung desselben sich der Geologe und der Chemiker die Hand reichen müssen, ist wohl ohne Weiteres klar und schon von Engler betont worden; nur so wird es möglich sein, endlich auch noch das letzte Dunkel in diesem Problem aufzuhellen.

Wir sind bei Ausführung der Untersuchung auf das Wirksamste von unseren Mitarbeitern, den HHrn. DDr. Frank und Wiechell, unterstützt worden.

Von dem Seeschlick standen uns leider nur einige Kilo zur Verfügung, die wir dem schon genannten Besitzer von Ludwigshof verdankten. Als aus den schon erwähnten, übrigens verständlichen

<sup>1)</sup> Prometheus 1894, 349, 365.

Gründen die Lieferung weiteren Materials vorläufig verweigert wurde, konnten uns zum Glück die HH. Kuhlow in Halle und Dr. Krey in Webau noch etwas davon liefern. Wir sagen allen diesen Herren und zumal auch Hrn. Compes für die reiche Lieferung von Erdwachsmaterial unseren besten Dank.

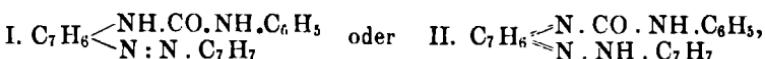
Berlin-Erkner, im October 1899.

**447. M. Busch: Triazine aus *o*-Aminoazoverbindungen.**

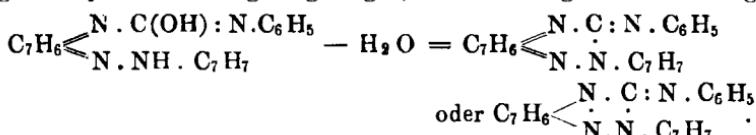
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. October.)

Nach den Untersuchungen von H. Goldschmidt und Y. Rosell<sup>1)</sup> liefert *o*-Aminoazotoluol mit Phenylcyanat Carbanilido-*o*-aminoazotoluol, für welches zwei verschiedene Formeln:



in Betracht zu ziehen sind, je nachdem der Azokörper als Orthoamino-  
verbindung oder als Hydrazon eines Orthochinonimids in Reaction  
getreten ist. Von der Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln  
wird man zwar eine Lösung der Frage nach der Constitution der  
Orthoaminoazoverbindungen nicht mehr erwarten, nachdem wir wissen,  
dass in diesem, wie in zahlreichen anderen Fällen beide tautomeren  
Formen existiren können; die Feststellung der Constitution des oben  
genannten Harnstoffderivats kann also zunächst nur Auskunft geben,  
in welcher Form das *o*-Aminoazotoluol bei diesem speciellen Process  
auftritt. Da die Erfahrung nun lehrt, dass die *o*-Aminoazofarbstoffe  
fast stets als Chinonimide reagiren, so muss man von vornherein  
die Formel II für das fragliche Carbanilid als die wahrscheinlichere  
ansehen. Entsprach diese Auffassung aber der Wirklichkeit, so war  
die Möglichkeit gegeben, durch Wasserentziehung zu einer ringförmigen  
Anhydroverbindung zu gelangen, im Sinne folgender Gleichung:



Die diesbezüglichen Versuche führten jedoch nicht zu einem positiven Resultat, was ich dem Umstande zuschreiben möchte, dass das Carbanilid ebenso wenig wie andere Harnstoffe dieser Art in die oben angenommene Enolform überzugehen vermag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 501.