

0.2914 g Sbst.: 0.7214 g CO<sub>2</sub>, 0.1319 g H<sub>2</sub>O. — 0.2009 g Sbst.: 10.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2 C_9H_8O = C_{20}H_{18}O_6$ . Ber. C 67.80, H 5.08, Oxalsäure 25.42.  
Gef. » 67.52, » 5.03, » 24.53.

Die Verbindung wird von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Zimmtaldehyd zersetzt, beim Behandeln mit Chloroform oder Benzol bleibt reine Oxalsäure zurück.

Oxalsaures Cineol wurde dargestellt durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Cineol bei 50°. In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einer opalisirenden Masse, die aus salmiakähnlichen Krystallen besteht. Durch Absaugen auf Thon und 24-stündiges Trocknen im Exsiccator über Natronkalk und Paraffin wurde das überschüssige Cineol entfernt. Die Analyse ergab das Molekularverhältniss 2 Cineol : 1 Oxalsäure.

0.2561 g Sbst.: 0.6153 g CO<sub>2</sub>, 0.2182 g H<sub>2</sub>O. — 0.1897 g Sbst.: 9.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2 C_{10}H_{18}O = C_{22}H_{38}O_6$ . Ber. C 66.33, H 9.55, Oxalsäure 22.61.  
Gef. » 65.52, » 9.47, » 22.77.

Die Verbindung ist sehr labil; sie zersetzt sich schon gegen 50° in ihre Bestandtheile; im Vacuum über Schwefelsäure verliert sie in wenigen Tagen das gesammte Cineol. Gegen Lösungsmittel zeigt sie das gleiche Verhalten wie oxalsaurer Zimmtaldehyd.

Zum Schluss bemerken wir, dass die Phosphorsäure- und Arsensäure-Verbindungen, welche Klages<sup>1)</sup> und Raikow<sup>2)</sup> beschrieben haben, ihrem ganzem Verhalten nach auch in die Klasse der Oxoniumsalze gehören.

### 188. G. Kraemer und A. Spilker: Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.

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

Die aus Anlass unserer Studien über das Wachs gewisser Moore, insbesondere des Ludwigshofer Seeschlicks<sup>3)</sup>, geäußerten Ansichten über die Entstehungsgeschichte des Erdöls sind nicht unangefochten geblieben und zumal von Professor Engler<sup>4)</sup> lebhaft bekämpft worden. Gegenüber einer mit Recht auf dem Petroleumgebiete so hochgeschätzten Autorität schien es uns angezeigt, bevor wir auf die Einwände antworteten, zunächst noch die Lücken unserer Arbeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1298 [1898]; 32, 1549 [1899].

<sup>2)</sup> Chem. Zeit. 1900, 367; 1901, 1134.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2940 [1899]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 7 [1900].

auszufüllen und die Anstände zu beseitigen, die bei uns selbst schon gegen unsere Schlussfolgerungen aufgetaucht waren.

So war die Frage offen geblieben, ob denn das Wachsvorkommen lediglich auf die Thätigkeit der Kieselalgen zurückzuführen sei, oder ob nicht auch noch andere niedere Lebewesen an der Wachserzeugung sich betheiligen könnten.

Ferner bedurfte es eines tieferen Eindringens in den chemischen Charakter des Moorschwammes, nicht nur um die Unterschiede in dem Verhalten der Wachsorten verschiedener Herkunft besser feststellen, sondern auch um die Stoffe kennen zu lernen, auf welche das eigenthümliche Verhalten bei der Druckdestillation zurückzuführen sei.

Endlich musste uns daran liegen, den in der früheren Arbeit betonten Zusammenhang des Moorschwammes mit dem Moorschwamm bzw. Erdöl noch beweiskräftiger zu gestalten, wobei noch die Frage zu beantworten blieb, warum weder in der Gangart der Wachsorten, noch in den Deckschichten der Erdöllager Kieselalgen aufzufinden sind.

Um über die Verbreitung des Wachses einen Anhalt zu gewinnen, haben wir eine grosse Anzahl von Mooren, Torfen und Schweißkohlen (Pyropissit) mit Benzol bzw. Toluol in der Wärme ausgezogen und nicht nur die dabei erhaltenen Mengen Wachs, sondern in einigen von ihnen auch noch den Schwefel- und Stickstoff-Gehalt bestimmt. Ferner sind alle diese Stoffe mikroskopisch nach den darin enthaltenen Kieselalgen durchforscht worden, wobei sich herausstellte, dass die Zahl derselben keineswegs mit dem Wachsegehalt in Einklang zu bringen war, dieser vielmehr sich als unabhängig von jenen herausstellte. Die nach dem gleichen Verfahren aus 100 Theilen Trockensubstanz im Mittel erhaltenen Zahlen, denen wir noch die früher erhaltenen hinzufügen, sind die folgenden:

	Rohwachs in 100 Thl. Trockensubstanz	Stickstoff in 100 Thl. Wachs	Schwefel in 100 Thl. Wachs
aus Ludwigshofer Seeschlick	3.0	3.0	0.97
Franzensbader Moor . . .	4.1	1.02	10.50
Aiblinger Moor O. B. . . .	7.5	1.30	0.19
Kolber Moor » »			
a) oberste Schicht . . .	6.7	—	—
b) etwa m tiefere . . .	7.8	—	—
c) » » » . . .	7.0	—	—
d) » » » . . .	8.1	—	—
Feilenbacher Moor O. B. .	5.5	0.95	—
Haspelmoor » » .	1.7	1.50	—
Torf a. d. Gruben b. Kochel .	4.8	—	—
Oldenburger Moor . . . .	3.8	—	0.40

	Rohwachs in 100 Thl. Trockensubstanz	Stickstoff	Schwefel in 100 Thl. Wachs
Lüneburger Torfstreu . . .	2.8	0.90	—
Torf von Arcine b. Salzwedel			
a) obere Schicht . . . .	1.2	—	—
b) tiefere » . . . .	1.3	—	—
gelber Pyropissit Gerstewitz .	25.0	—	—
brauner » » .	11.6	—	1.20
Paraffinkohle v. Pömmelte .	9.7	—	—
Märkische Feuerbraunkohle .	1.4	—	—

Trotz der gewissen Unsicherheit, die solchen Bestimmungen immer anhaften wird, darf man aus den vorstehenden Zahlen ableiten, dass der Wachsgehalt, wenn auch in weiten Grenzen schwankend, in den eigentlichen Mooren, welche vorwiegend aus Resten unter Wasser lebender Organismen zusammengesetzt sind, der grössere ist. In den Torfen ist er im Durchschnitt jedenfalls geringer als in den Mooren, und in diesen nimmt der Gehalt nach der Tiefe hin zu. Wie der grosse Gehalt des Pyropissits an Wachs erklärt werden kann, wird noch näher erörtert werden. Der Schwefel findet sich in jedem der untersuchten Wachssorten, wenn auch in ausserordentlich wechselnden Mengen; seine Gegenwart ist, wie schon früher erwähnt, auf die oxydierende Thätigkeit der Schwefelbakterien zurückzuführen, welche, gleichfalls marinen Ursprungs, die Algenvegetation stets zu begleiten scheinen. Der Stickstoffgehalt hängt wohl in erster Linie von der Anzahl der in dem Moor vorkommenden Kieselalgen ab, da diese in ihren feinen Haarröhrchen das Protoplasma, wie es der Ludwigshofer Schlick zeigt, unendlich lange unzersetzt erhalten können.

Kieselalgen wurden in den beiden erst aufgeführten Mooren zu wenigstens 20 pCt. aufgefunden, in den übrigen wird das Verhältniss weit geringer, in manchen fehlen sie ganz, und in den Torfen und Schweißkohlen konnten solche Algen überhaupt nicht mehr aufgefunden werden.

Mithin kann das Wachs unmöglich nur der Thätigkeit dieser Algen sein Dasein verdanken. Da kam uns nun für die Entscheidung dieser Frage sehr zu Statten, durch Hrn. Prof. Kny in dankenswerther Weise belehrt zu werden, dass auch eine beträchtliche Anzahl grüner Algen als Wachsbildner anzusprechen sind. Ausser den Ulotrichaceen und Phyllospioniaceen<sup>1)</sup> sind es besonders die Vaucheriaceen, welche in ihren Zellen zahlreiche Oeltropfen erkennen lassen; sie sollen nach Borodin<sup>2)</sup> die Fähigkeit haben, je nach der Belichtung bald Oeltropfen bald Stärkekörner zu erzeugen, ja sogar die Einen in die Andern übergehen zu lassen.

<sup>1)</sup> Engler-Prantl, *Natürliche Pflanzenfamilien*. Theil 1. Abth. II.

<sup>2)</sup> *Botanische Zeitung* 1878, 497.

Wir sind daher berechtigt anzunehmen, dass das in den Mooren und den übrigen noch genannten Naturproducten vorkommende Wachs sicher auch der Thätigkeit dieser Algen zuzuschreiben ist. Da nun das Wachs allem Anschein nach von unbegrenzter Dauer ist, die Zellwände der grünen Algen dagegen vergänglicher Natur sind, so wird man auch die Möglichkeit zugeben müssen, dass unter besonderen Vegetationsbedingungen recht wohl eine Anhäufung grösserer Wachsmassen, wie sie z. B. in dem Pyropissit vorliegt, dadurch verursacht werden kann. Das durch viele Jahrtausende hindurch von den nach einander wachsenden Algen erzeugte Wachs würde erhalten bleiben, während das Uebrige verwest.

Ist diese Annahme zulässig, und darf man das so weit verbreitete Vorkommen des Wachses in all den aufgezählten Naturproducten auf die gleiche Ursache zurückführen, so ist es auch nicht verwunderlich, dass das durch Extraction mit Benzol daraus erhaltene Rohwachs trotz verschiedenster Herkunft so überaus verwandter Natur ist.

Dies hatte sich ja schon bei den früher beschriebenen Druckdestillationen gezeigt, die immer die gleichen Spaltungsproducte ergeben hatten; das gleiche Resultat wurde auch mit den übrigen Wachsorten erhalten. Recht überzeugend ist in dieser Beziehung die Destillation der Rohwachse unter gewöhnlichem und stark vermindertem Luftdruck. In dem ersten Fall verläuft der Zerfall ganz ähnlich wie bei der Destillation unter stark vermehrtem Druck, im anderen Falle erhält man ein wachähnliches Destillat, während in der Retorte kohle- und schwefel-haltige, asphaltartige Massen zurückbleiben, die indessen bei wiederholter Destillation des wachartigen Destillats in der Luftleere nicht mehr auftreten. Die Destillation des Rohwachses, einerlei ob sie bei gewöhnlichem oder stark vermindertem Luftdruck stattfindet, wird zunächst mit starkem Schäumen des Retorteninhalts eingeleitet unter Entbindung von Kohlen-säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und etwas saurem Wasser. Dann erfolgt, wenn unter Atmosphärendruck weiter erhitzt wird und man das Gefäss reichlich bemessen hat, eine tiefgehende Spaltung, wobei ganz regelmässig Methan, Olefine und Kohlensäure entweichen, während in der Vorlage sich eine beim Erkalten halbfüssige, aus Erdölkohlenwasserstoffen bestehende Masse ansammelt. Destillirt man dagegen bei starker Druckverminderung, so wird diese zweite Spaltung nahezu vermieden; man erhält in der Vorlage die schon erwähnte, gelbweisse, wachartige Masse, die nach dem Abpressen, Umschmelzen mit Benzin und abermaligem scharfen Pressen einen Schmelzpunkt von 74—78° zeigt.

Das bei der anfänglichen Zersetzung auftretende Wasser riecht nach Essigsäure und homologen, flüchtigen Fettsäuren, welche als Silbersalz leicht abgeschieden werden können. Dieses Verhalten erinnert an die Spaltung von gewöhnlichem Coniferen-Harz in der

Wärme; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in dem Rohwachs derartige leicht zersetzliche, undestillirbare Stoffe enthalten sind, die wohl als Ausscheidungsproducte höher organisirter mariner Gewächse angesehen werden müssen.

Der zweite und eigentliche Hauptbestandtheil des Rohwachses ist dagegen, wie sich bald zeigte, ein einsäuriger Ester, oder richtiger wohl ein Gemisch solcher Ester mit mehr oder weniger freier Säure. Ausziehen des Rohwachses mit heissem Alkohol bewirkt zwar eine oberflächliche Trennung der beiden Bestandtheile, weil der harzartige darin weniger löslich ist, der Ester krystallisirt dann aber beim Erkalten des Lösungsmittels nicht in reiner Form heraus. Selbst wiederholtes Umkrystallisiren beseitigt die Verunreinigungen nicht ganz, wie denn überhaupt die Abscheidung einheitlicher Individuen aus dem Rohwachs infolge der lösenden Wirkung der Ester und Salze auf die neutralen Stoffe sehr mühsam und zeitraubend ist. Bei der systematisch durchgeführten Trennung mittels Alkohols erhält man

- a) eine in kaltem Alkohol lösliche, schwarze, wachsartige Substanz,
- b) ein nur in heissem Alkohol lösliches, helles Pulver,
- c) einen schwarzen, bituminösen Rückstand.

Die unter b) erhaltene Substanz lässt sich leidlich gut titriren, und es zeigte ein Präparat

im Mittel	aus Oldenburger Torfmoor	aus Pyropissit
die Säurezahl . . . . .	51	47
die Verseifungszahl . . . . .	116	98
mithin die Esterzahl . . . . .	65	51

Hiernach unterliegt die Anwesenheit beträchtlicher Mengen freier Säure in dem Wachs wohl keinem Zweifel.

Wir sind dann, um die Gegenwart der Ester einwandfrei nachzuweisen, zur Verseifung des Wachses übergegangen und haben aus den verfügbaren Sorten drei herausgegriffen, die als typisch verschieden bezeichnet werden können. Es sind dies a) Rohwachs vom Seeschlick, c) von braunem Pyropissit und b) von dem nach seiner Entstehung, als etwa in der Mitte stehend, anzusehenden Oldenburger Torfmoor.

Je 100 g derselben wurden mit 20 g Aetzkali in Gestalt einer 10-procentigen alkoholischen Lösung anderthalb Stunden gekocht, dann wurden noch 1000 ccm Alkohol hinzugefügt und weitere acht Stunden gekocht, worauf die Verseifung beendet war. Die Lösung wurde heiss filtrirt und erkalten gelassen. Das Gewicht der sodann auskrystallisirten rohen Kaliumsalze betrug bei

a) aus dem Seeschlickwachs . . . . .	63.3 g
b) » » Oldenburger Moorwachs . . . . .	59.2 »
c) » » Pyropissitwachs . . . . .	69.5 »

Diese Salze enthielten noch neutrale Stoffe, die an Aether abgegeben wurden, und zwar

bei a) 16.10 g b) 6.80 g c) 7.45 g,  
wogegen 47.40 » 52.60 » 62.65 » zurückblieben,  
die ihrerseits 38.75 » 42.40 » 50.55 » freie Säure lieferten.

Das sind auf das Kaliumsalz berechnet

bei a) 81.7 pCt. b) 80.6 pCt. c) 80.7 pCt. freie Säure.

Ein fettsaures Salz mit 22 Atomen Kohlenstoff hätte 89.4 pCt. freie Säure geben müssen; die geringere Ausbeute erklärt sich aus dem Gehalt der Salze an flüchtigen ( $\text{CO}_2$ ) Säuren.

Die Säuren wurden in der Luftleere destillirt, aus Benzin umkrystallisirt und nach Bestimmung des Schmelzpunktes analysirt; sie gaben dann folgende Zahlen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
a) Säure aus dem Seeschlick, Schmp. 78—78.5°	78.75, 78.75	12.85, 12.73 pCt.
b) » » » Oldenburg, Moor, Schmp. 74°	77.64, 77.91	12.62, 12.72 »
c) » » » Pyropissit, Schmp. 81—82°	78.26, 78.21	12.84, 12.77 »

Dagegen verlangen

	Kohlenstoff	Wasserstoff
die Arachinsäure, Schmp. 75° . . . .	75.92 pCt.	12.82 pCt.
» Behensäure, Schmp. 73—78° . . . .	77.65 »	12.94 »
» Lignocerinsäure, Schmp. 80.5° . . . .	78.26 »	13.03 »

Die erhaltenen Zahlen stimmen demnach annähernd auf eine dieser drei Säuren. Wahrscheinlich liegt in den Rohwachsen aber ein Gemisch aller drei vor, oder sogar noch mehrerer solcher höheren Homologen. Dafür spricht, dass bei den partiellen Fällungen mit Magnesiumacetat, welche mit den roheren Säuren vorgenommen wurden, noch weit über 80° schmelzende Säurefractionen erhalten wurden, und ferner, dass auch Hell<sup>1)</sup> in dem Montanwachs, einem neuerdings aus der Schwertkohle nach dem Verfahren von E. von Boyen hergestellten Fabricat, als wesentlichsten Bestandtheil die Geocerinsäure von der Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_2$ , Schmp. 83—84°, abgeschieden hat.

Die bei der Verseifung neben den Fettsäuren entstandenen Alkohole waren in den ätherischen Auszügen des Kaliumsalzes und in denen des Verdampfungsrückstandes der Mutterlauge aufzusuchen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Diese Auszüge wurden gleichfalls in der Luftleere destillirt, wobei infolge Gehalts an freier Säure noch etwas Kohlensäure entwich, das Destillat wurde wiederholt aus Benzin umkrystallisirt und mit Knochenkohle gereinigt. Man erzielte auf diese Weise aus dem Seeschlickwachs eine weisse, bei 76—76.5° schmelzende wachsartige Masse, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$ .	Ber. C 80.54,	H 14.10.
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$ .	» » 80.98,	» 14.11.
Gef. »	80.60, 80.99,	» 13.85, 13.87.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1900, 556.

Sie entsprechen somit ohne Zweifel einem alkoholartigen Körper mit etwa 20–22 Atomen Kohlenstoff; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht derselbe auch hier aus einem Gemisch von Homologen.

Wir haben in gleicher Weise auch die Alkohole aus den beiden anderen Wachsarten abgeschieden, glaubten jedoch ihre Analyse unterlassen zu können, da schon nach dem Aussehen der Rohalkohole sie schwerlich andere Resultate gegeben haben würde. Es wird dies gelegentlich noch nachgeholt werden; an dieser Stelle mag nur noch erwähnt werden, dass es nicht gelang, in den untersuchten Wachsarten irgend welche Spuren von Glyceriden aufzufinden; wir können deshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit aussprechen, dass das Rohwachs neben Schwefel und den schwer definirbaren, wasserabspaltenden, harzartigen Begleitern lediglich nur noch aus hochmolekularen einsäurigen Estern und deren freien Säuren besteht.

Die Verschiedenheit in den Rohwachsen wird sich wesentlich darin kundthun, dass in denjenigen, welche den Torfen und Schweißkohlen entstammen, mehr von den harzartigen Resten enthalten sind, so dass reines Baccariaceenwachs wahrscheinlich ganz frei davon ist.

Damit sind die bei der Druckdestillation der verschiedenen Wachsarten beobachteten Erscheinungen auch leicht in Einklang zu bringen, denn das Estermolekül kann unter Kohlensäure- und Methan-Spaltung ebensowohl zu Paraffinen und Olefinen führen, wie unter Bildung von Naphtenen zum Ringschluss, wie dies aus der Formel ohne Weiteres ersichtlich ist. Man wird deshalb, wenn man die Annahme als richtig bestehen lässt, dass dem Algenwachs in erster Linie die Erdöllager zu danken sind, dazu geführt, die ausserordentlich grosse Verschiedenheit, die man an den Erdölen wahrnimmt, nicht zum geringen Theil der wechselnden Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, dem Rohwachs, zuzuschreiben; die bei der Umbildung des Letzteren zum Erdöl wirksam gewesenenen dynamischen Vorgänge, Druck und Wärme, thaten dann das Uebrige.

Vor Allem ist es der Schwefelgehalt, dem dabei eine entscheidende Rolle zukommt; er fehlt in keinem Rohwachs und wird auch, wie bekannt, im Erdöl in der allerverschiedensten Menge angetroffen. Seine Wirkung auf Kohlenwasserstoffe ist die bekannte: es entstehen unter Schwefelwasserstoffentbindung Sulfide von Kohlenwasserstoffen, die sich den Erdölkohlenwasserstoffen beimischen und sie in ihrer physikalischen Beschaffenheit stark verändern. Ein gewichtiges Bindeglied zwischen Erdöl und Algenwachs ist das Erdwachs, das, wenn auch vereinzelt vorkommend, in nächster Nachbarschaft des Erdöls, ja oft mit diesem zugleich, gefunden wird. Es ist uns gelungen, genau die gleichen charakteristischen Spaltungsproducte, wenn auch in anderem Verhältniss, bei der trocknen Destillation des Erdwachses

nachzuweisen, wie sie bei dem Seeschlickwachs und den anderen Algenwachsen auftreten.

Wir erhielten bei einer ganzen Anzahl von Versuchen mit verschiedenen aus Starunia Dwiniaz und Boryslav in Ostgalizien stammenden Erdwachssorten ganz unzweideutig neben dem Kohlenwasserstoffgemisch stets etwas Kohlensäure und wenn auch geringe, so doch jedesmal sichtbare Mengen flüchtige Fettsäuren haltenden Wassers, genau so wie dies bei der trockenen Destillation der Algenwachse beobachtet wird.

Während 50 g Seeschlickwachs, in üblicher Weise aus einer 500 ccm fassenden Retorte destillirt, 3.60 g Wasser und 1.64 g Kohlensäure, 50 g Oldenburger Moorwachs 2.60 g Wasser und 1.08 g Kohlensäure gaben, erhielten wir aus 50 g Erdwachs, sogenanntem Marmorwachs, nur 0.25 g Wasser neben 975 ccm Gas mit 28.5 pCt. Olefinen (mit Brom bestimmt) und ca. 9 ccm = 0.0178 g Kohlensäure.

Auch gelang es nunmehr, was bisher vergeblich versucht war, durch tagelanges Kochen mit alkoholischem Kali kleine Mengen verseifbarer Substanz in dem Erdwachs nachzuweisen.

Dieser Nachweis, verbunden mit dem Auftreten von Wasser und Kohlensäure und dem Gehalt an Schwefel, weist unwiderleglich darauf hin, dass das Erdwachs ein Durchgangsproduct vom Algenwachs zum Erdöl bildet, da die für dasselbe typischen Bestandtheile, Harz und Ester, noch in dem Erdwachs, wenn auch in minimalen Mengen, auffindbar sind.

Diesem Befunde gegenüber wird nunmehr doch zugegeben werden müssen, dass das Algenwachs für die Entstehung des Erdöls wohl in erster Linie in Frage kommen muss, wenn auch die Möglichkeit, dass hier und da auch thierisches Fett dabei betheiligt gewesen ist, nicht bestritten werden soll; ihr stehen jedoch der ständige Schwefelgehalt und das äusserst seltene Auftreten von Stickstoffverbindungen im Erdöl im Wege. Besonders einleuchtend dünkt uns aber die Annahme der Erdölentstehung aus Algenwachs, sobald man sich vor Augen führt, dass solche Massenansammlungen davon nöthig sind, wie sie zur Erklärung für die Entstehung der mächtigen Erdöllager selbst noch heute vorkommen.

In den 300 Quadratmeilen bedeckenden Mooren und Torflagern unseres Vaterlandes, in den zahlreichen Flötzen von Schweelkohlen, welchen die Sächsisch-Thüringische Braunkohlenindustrie ihr Dasein verdankt, sind Wachsmengen enthalten, welche noch so reichhaltigen Erdöllagern das Gleichgewicht halten. In einem einzigen, nur wenig mächtigen Flötz einer bei Magdeburg belegenen Grube berechnen sich nach unseren Untersuchungen die darin enthaltenen Wachsmengen auf 600 Millionen Kilo. In den alljährlich verschweelten Kohlen des



Weissenfelder Beckens sind unter Annahme eines gleichen Wachsgelhalts etwa 20 Millionen Kilo Wachs enthalten.

Wenn es nun auch sicher ist, dass solche Braunkohlenflötze und Torflager nicht zur Erdölbildung Anlass gegeben haben konnten, dies schliesst ja die Thatsache der Abwesenheit von Kohle in den Erdöslagern aus, sondern diese vielmehr als die Reste der sich auf dem Algenschlamm aufbauenden Vegetation von Gewächsen höherer Ordnung angesehen werden müssen, so geben sie uns doch einen Begriff von der enormen Bedeutung der wachserzeugenden Thätigkeit der niederen Pflanzenwelt.

Wir müssen uns denken, dass es Bedingungen gegeben hat, wo diese mächtigen, Wachs erzeugenden Algenwucherungen Generationen auf Generationen unter Wasser fortvegetiren konnten, wobei ihr Zellgerüst verging, das Wachs aber unzersetzt zurückblieb. In dem Pyropissit haben wir ein Material, das etwa solchen Vorgängen sein Dasein verdanken mag. Das durch die Güte des Hrn. Kuhlow in Halle in unserem Besitz befindliche, 25 pCt. Rohwachs enthaltende Material enthielt neben 4.45 pCt. Wasser 72.13 pCt. verbrennbare Substanz und 23.42 pCt. Glührückstand, welch' letzterer eine Zusammensetzung zeigt, die dem Ludwigshofer Schlickrückstand sehr nahe kommt; er besteht nämlich aus

Kieselsäure . . . .	72.90 pCt.,	Seeschlickrückstand . . . .	76.3 pCt.
Thonerde . . . .	10.70 » ,	» . . . .	8.0 »
Calciumoxyd . . . .	10.82 » ,	» . . . .	7.6 »
Rest Kohlensäure und Eisenoxyd.			

Wir gehen wohl nicht fehl in der Annahme, dass solche Bedingungen da gegeben sind, wo der Vegetation der grünen Algen eine nicht minder mächtige der Kieselalgen vorangegangen ist.

Die Tiefseeforschung hat uns nun belehrt, dass in gewissen Breiten der arktischen und antarktischen Meere, deren Boden ausschliesslich von Kieselalgenschlamm bedeckt ist, dessen Gehalt an organischer Materie nach der uns brieflich gewordenen Mittheilung des Hrn. Dr. Schmidt, chemischen Sachverständigen der Valdivia-Expedition unter Leitung von Professor Chun, keinem Zweifel unterliegt. Leider fehlt es noch an einer eingehenden Untersuchung des aus den Grundproben mit Aether ausziehbaren organischen Bestandtheils, dessen Zusammengehörigkeit mit dem Algenwachs wohl angenommen werden darf. Es hätte diese ein um so grösseres Interesse, als damit auch die Annahme auf ihre Richtigkeit geprüft werden könnte, dass diese Substanz schon Algenwachs ist und ihr die harzartigen Bestandtheile und der Schwefelgehalt in den Moorwachsen fehlen. Man würde es daher dankbar begrüssen müssen, wenn die neue Expedition von diesem Diatomeenschlamm grössere Mengen mit nach Hause brächte, damit diese Frage einwandfrei beantwortet werden könnte.

Professor Chun<sup>1)</sup> schreibt in dem Bericht über die Ergebnisse der von ihm geleiteten Expedition, dass die Massenerzeugung dieser Kieselalgen mit dem Heraufkommen der Sonne beginne. Sie werde dann so gewaltig, dass diese Organismen gleichsam wie ein Regen in die Tiefe hinabrieseln.

Die niedrige Temperatur, verbunden mit der Lichtlosigkeit in den unteren Meeresschichten und demzufolge das Aufhören jedes thierischen Lebens in denselben bedinge die theilweise Erhaltung der organischen Substanz. Noch 1000 m unter der Oberfläche des Meeres habe man Diatomeen gefunden, welche wie lebend ausgesehen hätten und bei denen nur die veränderte Gruppierung der Chromatophoren auf das Abgestorbensein hindeute.

Auf diese reichhaltigen Lager von Bacillariaceen, sobald sie durch Zurücktreteten des Wassers oder aus anderen Ursachen der Oberfläche näher gebracht werden, können sich nunmehr nicht mindergewaltige Wucherungen grüner, Wachs erzeugender Algen aufbauen. Dieser Vorgang konnte sich nur in den lang "einschneidenden Meeresbuchten abspielen, die sich heute meist als Seitenthäler der Gebirgszüge darstellen, welche einstmals diese Meere als Ufer umschlossen haben. Noch heute sind diese Algenwucherungen z. B. in den Haffen der Ostsee und in vielen anderen ähnlichen Bildungen zu beobachten. So berichtet Prof. Chun von der grossen Fischbai in Südwest-Afrika, dass zu gewissen Zeiten eine solche Massenproduction von meistens einzelligen Algen in ihr stattfindet, dass das Oberflächenwasser wie ein grünlicher Brei erscheint. Denkt man sich nun ein Aufeinanderwachsen dieser Wucherungen unter Wasser durch viele Jahrtausende fortgehend, ähnlich wie die Torflager es uns noch heute zeigen, so sind die Bedingungen für das Entstehen des zum Erdöl führenden Rohmaterials gegeben. Es braucht jetzt nur die rechtzeitige, vor Eintritt der Vertorfung anzunehmende Ueberlagerung dieser Algenwachslager durch den Detritus der Gebirge angenommen zu werden, und das Räthsel, wie das Erdöl entstanden ist, würde gelöst sein. Dieser Process kann sich recht wohl in zwei Phasen abgespielt haben, deren erste unter Abspaltung von Kohlensäure und Grubengas zu dem Erdwachs, und deren zweite zu dem Erdöl führte. Das Erdwachs ist an den wenigen Stellen, wo es vorkommt, durch den Gebirgsdruck in die Deckschicht getrieben, während das Erdöl von den Sandschichten des ehemaligen Meeresbodens abgesaugt ist.

So würden nicht nur die Gasbrunnen in der Nachbarschaft der Erdöllagerstätten erklärt sein, sondern man verstünde auch, warum weder in den Deckschichten der Erdöllager, noch in der Gangart der

<sup>1)</sup> Carl Chun, Aus den Tiefen des Weltmeeres.

Wachsgruben Kieselpanzer angetroffen werden, eine Thatsache, die in Rücksicht auf unsere erst geäusserte Ansicht, nach welcher das Baccilariaceenwachs allein das Rohmaterial zum Erdöl abgegeben haben sollte, von uns selbst schon als sehr unbequem empfunden wurde und natürlich auch von unseren Gegnern in's Feld geführt worden ist.

Es wird an anderer Stelle noch Gelegenheit genommen werden, nachzuweisen, wie vortrefflich die neuerdings in der Lüneburger Haide bei dem Erbohren von Erdöl gemachten Erfahrungen, sowie unsere eigenen, bei den Bohrversuchen am Tegernsee, mit dieser Ansicht in Einklang zu bringen sind. Trotzdem liegt es uns fern, behaupten zu wollen, dass nunmehr alle Räthsel gelöst seien.

Müssig erscheint es uns nur, aus der Natur einzelner Bestandtheile des Erdöls einen Rückschluss auf die Herkunft des Erdöls machen zu wollen, wie dies u. A. von Bruhn versucht worden ist, der in dem Vorkommen von Pentamethylenen einen Beweis dafür hat erblicken wollen, dass diese als Spaltungsproducte der Oelsäure anzusehen sind, womit indirect dann auch auf die Abstammung des Erdöls aus thierischem Fett geschlossen wurde. Ein Blick auf das Molekül des Esters lehrt, dass Spaltungsproducte jedweder Constitution denkbar und möglich sind.

Nachdem heute das Algenwachs leicht in jeder Menge beschaffbar ist und demnächst wohl auch im Handel zu haben sein wird, erscheint es nicht aussichtslos, die Bedingungen zu erforschen, unter denen gewisse typische Componenten des Erdöls daraus entstehen. Es ist in der That lehrreich zu sehen, wie verschieden die Spaltung des Wachses verläuft, je nachdem man sie in engen oder geräumigen Destillationsgefässen, bei schnellem oder langsamem Erhitzen vornimmt. Da die Destillation stets glatt verläuft und Verkohlungen dabei fast bis zum Schluss nicht beobachtet wird, so darf man sich in der Richtung wohl noch Erfolg versprechen. Hr. Dr. Weger, dem wir für seine vortreffliche Mitwirkung namentlich bei der Aufhellung des chemischen Charakters der untersuchten Algenwachse unsern besten Dank sagen, wird die Arbeit in diesem Sinne fortsetzen.

So sind wir denn nach alledem trotz der scharfsinnigen Einwände gegen unsere Ansicht über die Erdölbildung von Seiten des befreundeten Forschers, Hrn. Engler, ausser Stande, uns zu seiner Ansicht der vorzugsweisen thierischen Abkunft des Erdöls zu bekehren. Hr. Engler hat das unbestreitbar grosse Verdienst, zu einer Zeit, wo man noch die abenteuerlichsten Vorstellungen von der Entstehung des Erdöls hatte, klipp und klar ausgesprochen zu haben, dass dasselbe mariner Bildung sei. Daran ist u. E. nicht mehr zu rütteln, schon die Salzstufen in den Erdwachsgruben schliessen jeden Zweifel aus. Wir können ihm auch dahin folgen, dass, wie dies neuer-

dings von ihm betont wurde, die Muschelbänke und der übrigen diatomeenreiche Plankton gewiss auch zur Bildung von Erdöllagern hier und da Anlass gegeben haben mögen. Es ist uns nur wahrscheinlicher, dass die Hauptrolle dabei das Algenwachs gespielt hat. Dafür sprechen:

1. Die Thatsache, dass Ansammlungen desselben in ausgedehntestem Maasse nicht angenommen zu werden brauchen, indem solche noch bis auf den heutigen Tag, wenn auch in anderer Form, als vorhanden, nachgewiesen werden können.

2. Die allem Anschein nach unbegrenzt lange Haltbarkeit des Algenwachses im Gegensatz zu der leichten Entmischung (Ranzigwerden) der meist aus Triglyceriden bestehenden thierischen Fette.

3. Das Vorkommen von Erdwachs und der Nachweis, dass dasselbe ein Durchgangspunkt vom Algenwachs zum Erdöl bildet.

4. Der leichte und glatte Zerfall des Algenwachses bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in die gleichen gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe, wie sie in und mit dem Erdöl angetroffen werden.

5. Der fast ausnahmslos nachzuweisende Gehalt der Erdöle an Schwefel, dessen Grösse offenbar von der Zahl und Thätigkeit der, gleichzeitig mit den Wachs erzeugenden Algen, lebenden Schwefelbakterien abhängt, dessen stete Gegenwart bei Annahme von thierischem meist schwefelfreiem Fett als Rohmaterial für Erdöl nur schwierig erklärt werden kann.

Es würde uns zu besonderer Freude gereichen, wenn sich Prof. Engler mit diesen Thesen besser befreunden könnte, als mit der früher vertretenen, etwas abweichenden Anschauung, zumal wir unseres Erachtens mit derselben eigentlich nur auf seinen Schultern stehen.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, den HHrn. DDr. Krey in Webau und Goebel in Ludwigshof, sowie Hrn. Bergwerksdirector Dlugosh in Boryslav unseren besten Dank für die Ueberlassung von reichlichem Untersuchungsmaterial auszusprechen.

Berlin-Erkner, im März 1902.