

Universitätsbibliothek Karlsruhe

IV A 6020

Engler, Carl

Die neueren Ansichten

Berlin

1907

Engler
Entstehung des
Erdöls

1907

IVA
6020

IV 76020

Die neueren Ansichten über
die Entstehung des Erdöles

von

C. Engler

Professor an der großherzogl. technischen Hochschule
zu Karlsruhe.

Berlin 1907

Verlag für Fachliteratur G. m. b. H.

Alle Rechte, auch das der Uebersetzung
◇ in fremde Sprachen, vorbehalten. ◇

5. 07/08.

V. B. 12.

Die neueren Ansichten über
die Entstehung des Erdöles

von

[an]
C. Engler,

Professor an der Großherzogl. technischen Hochschule
zu Karlsruhe.

Berlin 1907

Verlag für Fachliteratur G. m. b. H.

IV A 6020



Sonderabdruck aus „Petroleum“, 1907, No. 20 bis 23,
und aus der vom deutschen Komitee gewidmeten „Festschrift für den III. Internationalen Petroleumkongreß“
in Bukarest.

Geleitwort.

Die Anregung zur Ausgabe eines besonderen Abdrucks meiner Abhandlung „Beiträge zur Chemie und Physik der Erdölbildung“ (Zeitschrift „Petroleum“, II, No. 20/23) ist den mehrfach an mich herangetretenen Wünschen um Separatabzüge entsprungen, denen mangels vorhandener Exemplare nicht entsprochen werden konnte. — Die Abhandlung enthält einen gedrängten Ueberblick über die neuesten Untersuchungen auf dem bezeichneten Gebiete und bringt außerdem in Kürze die Resultate der Arbeiten, welche in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium über denselben Gegenstand, besonders im Hinblick auf die optische Aktivität, ausgeführt, bisher aber noch nicht veröffentlicht worden sind. — Um das Gesamtbild zu vervollständigen, kommt auch die Arbeit über „Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls“ aus der „Festschrift für den III. Internationalen Petroleumkongreß“ in Bukarest mit zum Abdruck. In beiden Abhandlungen wurden einige kleine Ergänzungen und Korrekturen, die sich als notwendig erwiesen haben, eingefügt und am Schlusse sind die 7 Thesen zur Frage der Entstehungsweise des Erdöls zusammengestellt, so wie sich deren Inhalt in chemischer und physikalischer Richtung auf Grund der Diskussion auf dem Bukarester Kongreß im Zusammenhang mit meiner früher aufgestellten Hypothese über die Erdölbildung nunmehr gestaltet hat.

Karlsruhe, Oktober 1907.

C. Engler.

Die Mendelejeff-Berthelotsche Hypothese der Erdölbildung, welche Ende der achtziger Jahre von der damals durch eine Reihe wichtiger Experimentalarbeiten gestützten organischen Hypothese — Bildung aus tierischen und pflanzlichen Resten — abgelöst worden war, erhielt durch Untersuchungen Moissans über die Metallkarbide, sowie die Kohlenwasserstoffsynthesen von Sabatier und Senderens neue Stärkung und war wieder erfolgreich auf den Kampfplatz getreten, als das neuerdings aufgegriffene Studium der optischen Aktivität der Erdöle zusammen mit den Experimentalarbeiten Marcussons und Neubergs über die mutmaßlichen Beziehungen des Cholesterins und der Proteinstoffe zu dem optischen Verhalten neue Stützen für die organische Hypothese beibrachten. — Insbesondere aber sind es die Untersuchungen Waldens¹⁾ über die optische Aktivität gewesen und der durch ihn angeregte Nachweis des Drehungsvermögens der Erdöle durch Rakusin u. a., wodurch das Studium der Frage nach der Entstehung des Erdöls einen neuen Impuls erhielt. Und wenn man sich auch mit den gezogenen Schlußfolgerungen nicht in allen Fällen in voller Uebereinstimmung mit Walden befinden mag, wenn es vor allem noch nicht sicher erscheint, ob das Studium der optischen Aktivität die Frage der Genesis des Erdöls aus tierischen oder pflanzlichen Stoffen zur definitiven Entscheidung bringen wird, so liegt doch schon in dem zielbewußten Aufgreifen dieser Frage von exakt wissenschaftlichen Gesichtspunkten aus ein dankenswerter Fortschritt.

Daß die Annahme einer Bildung des Erdöls durch Einwirkung von Wasser auf Metallkarbide nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr als haltbar bezeichnet werden kann, ist kaum zu bestreiten. Ich erblicke allerdings die definitive Widerlegung dieser

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, 1155 u. 1167.

Hydro-Karbidhypothese nicht bloß in der Tatsache der optischen Aktivität fast sämtlicher natürlichen Mineralöle, sondern auch in anderen, teilweise schon früher hervorgehobenen Momenten.

Vor allem muß wiederholt auf die dagegen sprechenden geologischen Verhältnisse hingewiesen werden, deren Erörterung jedoch hier zu weit führen würde, zumal da die dabei in Frage kommenden Gesichtspunkte von H. Höfer²⁾ eine vortreffliche kritische Beleuchtung erfahren haben, durch welche die durchschlagenden geologischen Gründe gegen die erwähnte Hypothese klar vor Augen geführt werden.

Es sei ferner nochmals auf die Anwesenheit pyridinartiger oder nahe verwandter stickstoffhaltiger organischer Basen in sämtlichen untersuchten Erdölen hingewiesen. Die von Walden betonte Möglichkeit ihrer Bildung aus Metallnitriden, die sich neben Metallkarbiden finden müßten, kann zwar nicht als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden, sie bietet jedoch, zumal im Hinblick auf die aufgefundenen, teilweise sehr hochmolekularen Basen immerhin nur eine gezwungene, bis jetzt durch keine Versuche gestützte Erklärung. Dagegen ist die Möglichkeit einer Bildung aus stickstoffhaltigen tierischen und pflanzlichen Resten, sei es durch Fermentation oder sei es durch Wärme, auf Grund bekannter experimenteller Tatsachen erwiesen.

Auch die neuesten Hinweise von Charitschkoff³⁾ auf die Notwendigkeit des Gehaltes der aus Karbiden entstandenen Erdöle an stickstoffhaltigen Stoffen besitzen unter Berücksichtigung der von ihm herangezogenen niedermolekularen Aminbasen (Methyl- und Dimethylamin) keine Beweiskraft, solange nicht experimentell erwiesen werden kann, daß dabei auch jene hochmolekularen pyridinartigen Basen entstehen. Man kann demgegenüber sagen, daß sich die Anwesenheit solcher heterozyklischer Reste für jede Art der Entstehung des Erdöls aus Pflanzen- oder Tiermaterial als Naturnotwendigkeit ergibt.

Als nicht zutreffend muß der neueste Versuch desselben Forschers⁴⁾ bezeichnet werden, die Radioaktivität des natürlichen Erdöls zugunsten der Mendelejffschen Hypothese ins Feld zu führen. Das rohe Erdöl verdankt seine Radioaktivität einem Gehalt an Emanation, welche in Erdöl leicht löslich ist, von der man aber weiß, daß sie ca. vier Tage nach ihrer Geburt auf die Hälfte reduziert und nach einiger Zeit praktisch ganz verschwunden ist. Davon also, daß die Radioaktivität des Erdöls von seiner Bildung aus den Karbiden usw. her-

²⁾ „Das Erdöl und seine Verwandten“, II. Auflage 1906, Seite 168.

³⁾ Chem.-Zentr. 1907, I. 1218, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 38 (1906), 1275.

⁴⁾ Charitschkoff: „Petroleum“ II (1907), 712.

rührt, kann keine Rede sein; sie entstammt vielmehr den die Erdöl-lager umgebenden Gesteinsschichten, welche nicht bloß Emanation, sondern radiumhaltiges Material enthalten, von dem die Emanation kontinuierlich nachgeliefert wird. Radium selbst ist noch nie in Erdöl nachgewiesen, und nach zahlreichen eigenen direkten Versuchen kann ich konstatieren, daß Roherdöle, welche längere Zeit gestanden haben, niemals radioaktiv sind. Uebrigens hat nicht Bourton, sondern Himstedt im Jahre 1903 die Radioaktivität des Erdöls, und zwar des elsässischen, zuerst nachgewiesen⁵⁾. — Auch die Tatsache der Uebereinstimmung des Charakters der Begleitwasser⁶⁾ des natürlichen Erdöls mit den verschiedenen mineralischen Wassern gibt keinen plausiblen Grund ab für die Richtigkeit der anorganischen Hypothese, da sie zum mindesten eben so sehr zugunsten der organischen Hypothese gedeutet werden kann. All' das sind doch nur Strohhalme.

Neuerdings haben C. Hahn und A. Strutz⁷⁾ gefunden, daß bei Einwirkung trockenen Wasserdampfes — und um solchen würde es sich bei der in Frage kommenden Reaktion nur handeln — auf Metallkarbide überhaupt keine Kohlenwasserstoffe entstehen.

Nach Moissan⁸⁾ reagieren ferner die Karbide des Eisens und Chroms nicht mit Wasser und nur Urankarbid gibt neben gasförmigen Produkten flüssige Kohlenwasserstoffe, und Mylius, Foerster und Schöne⁹⁾ konstatierten, daß das Eisenkarbid des geglühten Schmiedestahls erst bei 140° mit Wasser brennbare Gase liefert und daß bei Rotglut keine Kohlenwasserstoffe, selbst kein Methan mehr entstehen, sondern nur Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. Uebrigens haben Rosenbusch und von Kraatz-Koschlau in Eruptivgesteinen trotz wiederholter eingehender Untersuchungen durch Dünnschliffe niemals Metallkarbide finden können.

Endlich muß doch wohl zugegeben werden, daß das bis jetzt bei allen Erdölen beobachtete optische Drehungsvermögen sich am einfachsten und ungezwungensten durch die Annahme pflanzlicher und tierischer Reste als Muttersubstanzen derselben erklärt, und daß man andernfalls genötigt ist, für die bei der Hydro-Karbid^{synthese} gebildeten in-

⁵⁾ Ber. d. Nat.-Ges., Freiburg i. B. 14, 183. Annal. Phys. 13, 573.

⁶⁾ Charitschkoff a. a. O., S. 713.

⁷⁾ „Metallurgie“ 3 (1906), 725; Chem.-Ztg. 1907, Rep. 33.

⁸⁾ Internat. Kongreß, Paris, Juli 1900; vgl. Holde, Z. f. angew. Chemie, 1900, Heft 48; Moissan, Traité de Chimie Minérale, Paris 1905, Tome II, 374.

⁹⁾ Zeitsch. für anorg. Chemie 13, 1896, 38; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1896, 2991.

aktiven Produkte eine Autoaktivierung anzunehmen, deren theoretische Zulässigkeit noch weiter unten erörtert wird.

Die Frage des Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität des Erdöls und der seiner Muttersubstanzen, insbesondere die Frage, ob mehr tierische oder mehr pflanzliche Substanzen oder gar nur die eine Gattung mitgewirkt haben, bedarf noch weiterer Klärung. Im allgemeinen herrscht die Ansicht vor, daß beide Arten von Materialien zur Bildung beigetragen haben. Der beiderseitige quantitative Anteil dürfte schwer festzustellen sein; vom Standpunkte des Chemikers ist diese Frage auch weniger wichtig, und ich stimme hierin vollständig mit meinem verehrten Freunde Le Bel überein, der mir unlängst schrieb: „Ob das Rohöl von Pflanzen oder von Tieren her stammt, scheint mir Nebensache, sehr interessant hingegen, ob organisch oder anorganisch.“ — Diese Frage darf jedoch im Hinblick auf die vorerwähnten Tatsachen und Gesichtspunkte vorläufig als erledigt und zugunsten der organischen Hypothese als entschieden betrachtet werden ¹⁰⁾.

Von wissenschaftlichem Interesse ist unter Zugrundelegung der organischen Hypothese ganz besonders die Frage nach der chemischen Natur der Stoffe, welche das Erdöl geliefert haben, ob es Kohlenhydrate, ob es Fette, Harze, Proteinstoffe usw. gewesen sind. Zur Entscheidung dieser Kontroverse wäre es aber dann allerdings wieder von größter Wichtigkeit, zu wissen, ob pflanzliche oder tierische Reste die Muttersubstanzen sind.

Die Rohmaterialien des Erdöls.

Gegenüber dem wiederholt erhobenen Einwand, daß es an genügenden Massenansammlungen von Tiersubstanz für den tatsächlich vorhandenen Petroleumvorrat fehle, muß auf die zahlreich vorhandenen periodischen Anhäufungen solcher Reste der fossilen Fauna, besonders im Tertiär, verwiesen werden, sowie auf natürliche Katastrophen, worüber Höfer ¹¹⁾ eingehend berichtet. Man darf sich durch Berechnungen wie diejenigen de Wildes (Mon. scient., 1907, 306) über die zur Bildung unserer großen Erdöllager erforderlichen Massen tierischer Reste nicht verblüffen lassen, reichte doch schon ein relativ so geringer Vorrat an Bitumen, wie z. B. derjenige des Posidonomyenschiefers von

¹⁰⁾ Gegenüber der mir von hervorragender Seite zugunsten der anorganischen Hypothese ins Feld geführten Tatsache des Siliciumgehalts der Erdöle sei darauf verwiesen, daß Drechsel (Zentr.-Bl. f. Physiol., 1897, 361) z. B. in den Federn organische Kieseester aufgefunden hat und daß ähnliche Verbindungen in der Tier- und Pflanzenwelt verbreitet sein dürften.

¹¹⁾ Höfer: „Das Erdöl“, II. Aufl., 202 u. f.

Württemberg (Reutlingen) aus, um das von Zuber zu 64 Millionen Tonnen berechnete gesamte Erdölvorkommen Galiziens zu liefern (siehe Engler, Ber. d. D. chem. Ges., 33, 1900, 17). Man hat auch zu berücksichtigen, daß, wie bei Arrhenius ¹²⁾ zu lesen ist, in den älteren geologischen Perioden stärkere Klimawechsel und dementsprechend wiederholt gesteigertes Leben stattgefunden haben. Für die Eozänzeit z. B. kann man für eine dort herrschende um 8—9° höhere Temperatur als die jetzige die doppelte Entwicklungsgeschwindigkeit der Organismen wie heute berechnen und demgemäß auch die doppelte Produktion an organischen Resten der dort wuchernden Flora und Fauna. Gerade aber im Tertiär finden sich sehr viele große Erdöllager. Und wenn zugunsten der vegetabilischen Hypothese hervorgehoben wird, daß im allgemeinen in der Natur die pflanzlichen Reste vorwalten, so kann dies keinen durchschlagenden Grund gegen die Annahme abgeben, daß trotzdem gerade das Petroleum den Rest animalischen Lebens früherer Epochen darstellt, zumal da bei Abwägung der gegenseitigen Mengenverhältnisse das Petroleum doch nur einen kleinen Bruchteil der fossilen Pflanzenreste ausmacht, die Annahme seines tierischen Ursprungs somit auch in dieser Hinsicht den tatsächlichen Mengenverhältnissen ungefähr entspricht. Es wäre anderenfalls gerade so logisch zu sagen, die Kreide ist pflanzlichen, und der Kieselguhr anorganischen Ursprungs, weil es gewaltige Massen auf vegetabilischem Wege gebildete Kalkalgenriffe, bzw. auf anorganischem Wege gebildete Kieselsäure gibt, während es trotzdem zweifellos feststeht, daß Kreide sowohl wie Kieselguhr tierischen Ursprungs sind. Die Beantwortung dieser Frage fällt in erster Reihe der Geologie zu. //

Als schwerwiegende, zugunsten der animalischen Hypothese sprechende Tatsache bleibt bestehen, daß im allgemeinen ein genetischer Zusammenhang zwischen den massenhaften notorisch fossilen Pflanzenresten (Steinkohle, Braunkohle usw.) einerseits, und Erdöl andererseits nicht besteht, mit anderen Worten, daß Petroleumlager und Kohlenflöze völlig unabhängig voneinander auftreten. Ein oder auch einige vereinzelte Fälle sporadischen Vorkommens kleiner Erdölmengen in Steinkohlenlagern ¹³⁾ können die Allgemeinbedeutung dieser Tatsache ebensowenig alterieren, wie das wiederholte Auffinden von Erdöl in den Wohnkammern von Muscheln, Ammoniten usw. eine Entscheidung zugunsten der animalischen Hypothese, oder das Auftreten kleiner Erdöl-

¹²⁾ Arrhenius: „Das Werden der Welten“, 1907, 48.

¹³⁾ Siehe z. B. das Auftreten von Erdöl in der Steinkohle von Shropshire bei Wombridge, von Dawley und The Dingle. (Höfer, Erdöl usw., II. Aufl., S. 180.)

tröpfchen in Eruptivgestein zugunsten der anorganischen, herbeizuführen geeignet ist, zumal, da das seltene Vorkommen kleiner Mengen Erdöl in Steinkohle von der Geologie auf die Einflüsse tierischer Reste zurückgeführt wird. Auch in Kalisalzlagerstätten hat man ja neuerdings Erdöl gefunden, ohne daß es jemand einfällt, deshalb zu behaupten, daß es sich aus Kalisalzen gebildet habe. Kurz, im allgemeinen schließt Erdöl das Vorkommen von Kohle und Kohle das Vorkommen von Erdöl aus.

Neben den tierischen Resten dürfte deshalb mehr nur eine Mikroflora für die Petroleumbildung in Betracht kommen, worauf schon früher insbesondere Witt, Stahl, ganz besonders aber auf Grund ihrer bemerkenswerten Versuche mit Seeschlick G. Krämer und Spilker, neuestens auch Potonié, hingewiesen haben. Seitdem ich auf Anregung des letzteren mit A. Gödicke den schon stark in Zersetzung übergegangenen Schlamm von *Microcystis flos aquae* (Wasserblüte) aus dem Wannensee bei Berlin untersucht und dabei gefunden habe, daß sich darin Fett schon auf 20% und mehr angereichert hat, während die frische Pflanze nur 1,7% enthielt¹⁴⁾, bin ich der Ansicht, daß auch Algen und ähnliche pflanzliche Gebilde gerade so wie Tierleiber der Makro- und Mikrofauna ohne die Bildung kohlig oder huminartiger Stoffe sich zersetzen und unter Hinterlassung von Pflanzenfett, Wachs usw., damit das Rohmaterial für das Erdöl geliefert haben können.

Bezüglich dieser Frage scheinen also Geologen und die in dieser Frage berufensten Chemiker wie Krämer, Walden, Zaloziecki, Marcusson, Aschan, Rakusin, Neuberg u. a. sich mehr und mehr in der Annahme zu vereinigen, daß eben-

¹⁴⁾ Wasserpflanzen aus dem Altrhein bei Karlsruhe (Bodensee bei Eggenstein) ergaben folgenden Fettgehalt der Trockensubstanz:

Grünalgen, von Schnecken, Muscheln etc. befreit	1,6%
Dieselben, inkl. Schnecken etc.	2,0%
Wassermoos (<i>Hypnum aduncum</i>)	1,0%

Von anderen sind auch erheblich höhere Fettgehalte in Algen usw. festgestellt. — Die Fettsubstanz der von tierischen Anhängseln befreiten Grünalgen erwies sich als optisch inaktiv. Dieser Befund ist insofern von Interesse, als sich das mir von Herrn Prof. Krämer freundlichst zur Verfügung gestellte Seeschlickbitumen nach Destillation im Vakuum in 50% Benzollösung stark rechtsdrehend (1. Destillat 6,3° [Sacch.], 2. Destillat 9 bis 12° [Sacch.]) zeigte. Mit der optischen Prüfung des Fettes verschiedener Wasserpflanzen sind wir zurzeit beschäftigt.

¹⁵⁾ Ich fasse fernerhin alle diese Stoffe unter der Bezeichnung „Fettstoff“ zusammen.

sowohl Tiere als Pflanzen das Rohmaterial für das Erdöl abgegeben haben.

Aus welchen organischen Verbindungen bzw. aus welchen Teilen der Tier- und Pflanzensubstanz hat sich nun aber das Erdöl gebildet? Hinsichtlich dieser chemisch viel interessanteren Frage herrscht zurzeit noch weniger Übereinstimmung.

Wie schon vor Jahren, als es mir gelungen war, verschiedenartige natürliche, auch synthetische Fette in „Erdöl“ umzuwandeln, bin ich auch noch heute der Ansicht, daß für die Erdölbildung in der Hauptsache nur die festen und flüssigen Fettstoffe inkl. der Fettwachse und Wachse¹⁵⁾ in Betracht kommen. Das erste Stadium der Umwandlung der abgestorbenen Organismen besteht naturgemäß in der fermentativen Zersetzung der notorisch leichter zersetzlichen Nicht-Fettstoffe, also Proteinstoffe, Zellsubstanz, Stärke, Zucker, Gummi usw., welche ihrer Hauptmasse nach dabei „verschwinden“, d. h. sich in Wasser, Gase (Kohlensäure, Sumpfgas, Stickstoff usw.) spalten¹⁷⁾, während die Fettstoffe zurückbleiben. Daß nebenbei auch noch andere Dauerstoffe wie z. B. Harze, Terpene etc. sich an der Erdölbildung beteiligt haben, soll keineswegs beabredet werden.

Der von Neuberg¹⁷⁾ vertretenen Auffassung, daß diesen Fettresten sich auch die durch Zersetzung und Fäulnis von Eiweiß aus den Aminofettsäuren gebildeten Fettsäuren beimischen, muß zugestimmt werden; ich bin aber der Meinung, daß dieselben quantitativ nur einen sehr geringen Teil ausmachen können¹⁸⁾: denn es ist doch immerhin auffällig, daß man bis jetzt nicht mehr stickstoffhaltige Reste gefunden hat, auch scheint nach den vorliegenden Resultaten die Hauptmenge der Spaltprodukte der Eiweiße hauptsächlich nur aus kleineren Kohlenstoffketten zu bestehen.

¹⁶⁾ Siehe Tappeiner, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 15, (1882), S. 999; 16, (1883), S. 1734. Hoppe-Seyler, ibidem, 16, (1883), S. 122; Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 10, (1886), S. 409. Ueber Vergärung von Algen unter Wasser. Phillips, „Researches Phenom. etc. of Gases“, 1893, Part. II, S. 22.

¹⁷⁾ Biochem. Zeitschr., 1, (1907), S. 368.

¹⁸⁾ Die Angabe Neubergs [a. a. O., S. 372, auch Anmerkung 1)], daß ich erst nach seinem Vortrag in Meran den Stickstoffgehalt des Erdöls auf die Anteilnahme der Proteine bei seiner Bildung angenommen hätte, ist nicht richtig, da ich schon lange vor der Meraner Versammlung (1905) die Bildung der Stickstoffbasen des Erdöls auf tierische Stickstoffreste zurückgeführt habe. (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 21, (1888), S. 1821; Chem. Ind., 18, (1895), S. 37; und die bei mir ausgearbeitete Dissertation von J. Jakunski (1898), S. 9.)

Bemerkenswert ist endlich, daß sich bei der hier ausgeführten Untersuchung des aus Schlamm von teilweise schon verfaulten Wasserblüte des Wannsees dargestellten Fettwaxes ein irgendwie nennenswerter Unterschied der Eigenschaften desselben gegenüber dem Fettwax aus frischer Wasserblüte nicht hat wahrnehmen lassen. In beiden Fällen bildete der Fettstoff wachsartige Massen vom Schmelzpunkt 33—36°. Eine Beeinflussung der Qualität dieses Fettes durch Fettsäuren aus Proteinen hat also nicht stattgefunden. Grundsätzlich ist aber zuzugeben, daß in den petrolbildenden Fettresten auch aus Eiweiß gebildete Fettsäuren enthalten sind oder doch sein können, und man hat ja in den Zersetzungsprodukten des Eiweisses auch schon Verbindungen mit längeren Kohlenstoffketten nachweisen können¹⁹⁾.

Nicht in Betracht kommen meines Erachtens die Kohlenhydrate, wie Zellulose, Stärke usw., die an der Erdölbildung ebensowenig wie an der Bildung des Bitumens²⁰⁾ der fossilen Kohlen wesentlich teilnehmen. Es fehlt im Falle des Erdöls die Kohle, die dabei erwartet werden müßte²¹⁾. Der von Walden zur Beseitigung dieses Einwurfes mit angeführte Gehalt des Erdöls an „Molekular-kohlenstoff“, welcher früher von Rakusin²²⁾ durch Lichtabsorption nachgewiesen worden war und dessen Bildung Charitschkoff²³⁾ auf eine Dehydrogenisation von Erdöl durch Schwefel zurückführte, wird von jenem²⁴⁾ neuestens selbst aufs Bestimmteste in Abrede ge-

¹⁹⁾ Gautier & Etard glauben in gefaultem Eiweiß Aminostearinsäure gefunden zu haben (Compt. rend. 97, 263); Skraup findet Dioxidiamino-Korksäure (Z. f. physiol. Chem. 42, 294), Caseinsäure (ibid. S. 274), Leimsäure (Wien. Mon. H. 26, 252); Wohlgemuth, Oxydiaminosebacinsäure (Ber. d. D. chem. Ges. 37, 4362); E. Fischer & Abderhalden (Z. f. physiol. Chem. 42, 540) Diaminotrioxydodekansäure.

²⁰⁾ Dieses haben wir uns aus tierischen Einschlüssen, also aus deren Fettresten, in manchen Fällen wohl auch pflanzlichen Fettstoffen, Harzen etc. entstanden zu denken (siehe bei Höfer: Das Erdöl, II. Aufl., S. 202, nach welchem, S. 180, auch der Stickstoffgehalt der Kohle allgemein von tierischen Beimengungen abgeleitet wird) und nicht aus den Kohlenhydraten. Siehe ferner bei Stahl: Chem.-Ztg., 1905, S. 665. Auch J. F. Hoffmann: Gerland, Beitr. z. Geophysik, Bd. 7, 1905, S. 374, nimmt für die Bitumenbildung neben gummiähnlichen Stoffen hauptsächlich niedere Organismen, in erster Reihe eine Mikrofauna als Muttersubstanz an, welche zugleich auch den Stickstoff geliefert haben.

²¹⁾ Siehe darüber auch Stahl (Chem.-Ztg., 1905, S. 666), welcher sich neuerdings ebenfalls für tierischen Ursprung ausspricht.

²²⁾ Siehe bei Walden: Chem.-Ztg., 1906, S. 1169, nach dem „Journ. russ. phys.-chem. Ges.“ 1904 u. 1905.

²³⁾ Chem.-Ztg., 1903, S. 731.

²⁴⁾ Rakusin: „Untersuchung des Erdöls“, S. 193.

stellt, indem er sich die Bildung kohligter Substanzen des Erdöls mehr nach Analogie eines Karamelisierungsprozesses verlaufen denkt. Eine ähnliche Auffassung vertritt auch Marcusson²⁵⁾ und hält den „Molekularkohlenstoff“ für kolloidalen, in gewöhnlicher Weise durch Oxydation und Polymerisation entstandenen Asphalt. Er führt den Nachweis, daß nach Ausscheidung des Asphalts nach der Holdeschen Methode das polarisierte Licht glatt durch das Oel hindurchgeht.

Für die Annahme, daß Zellulose unter den besonderen Bedingungen hohen Drucks bei niedriger Temperatur direkt Erdöl bilden könne, ohne daß große Mengen Kohlenstoff oder kohlige Produkte daneben entstehen, fehlt jedwede experimentelle Grundlage. Nur insofern, als durch Aufzehrung von Kohlenhydraten durch Mikroorganismen kleine Mengen von Fett gebildet werden²⁶⁾, könnten indirekt auch im Bildungsvorgang des Erdöls entsprechende Mengen Fett aus Kohlenhydraten entstehen und diese letzteren also ebenfalls zur Erdölbildung beitragen. Grundsätzlich ist es aber, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, ganz gleich, ob Kohlenhydrate von Mikroorganismen, z. B. Bakterien, oder von Makroorganismen, beispielsweise Sauriern, Fischen etc., in Fett umgewandelt werden, ehe sie in Erdöl übergehen; Fett bleibt in beiden Fällen das nächste Ausgangsmaterial.

Die Abbauprozesse der Bildungsmetamorphose des Erdöls.

Die weiteren Metamorphosen bei der natürlichen Bildung des Erdöls aus Fettresten sind die Verseifung und die darauffolgende Umwandlung der Fettsäuren in Erdöl.

Der erstere Vorgang, die Verseifung der Fettstoffe, kann durch Wasser oder durch Fermente, oder auch durch gleichzeitige Wirkung beider vor sich gegangen sein. — Inwieweit gemäß den neuesten Ansichten Krämers (Chem.-Ztg., 1907, 677) für die Wachse der Algen der Verseifungsprozeß theoretisch und praktisch ausgeschaltet werden kann, bleibe vorerst dahingestellt.

Daß heißes Wasser oder Wasserdampf Fette verseift, ist

²⁵⁾ Chem.-Ztg., 1907, S. 421.

²⁶⁾ Omelianski (Compt. rend. 125, 1897, S. 597 und 1131) findet zwar bei Vergärung von Papierzellulose mit seinem Ferment neben Kohlensäure und Wasserstoff etwa 70% Fettsäuren. Diese bestehen aber fast ausschließlich aus Essigsäure und Buttersäure mit einer Spur Valeriansäure, sind also wahrscheinlich Produkte der Oxydation normaler Vergärung, vielleicht auch einer Autolyse. Es fehlen besonders die ausschlaggebenden höheren Homologen.

bekannt. Schon vor langer Zeit angestellte Versuche von J ü n n e m a n n ²⁷ mit Hammeltalg zeigen, daß dieser auch durch kaltes Wasser unter Ausscheidung von freien Fettsäuren vollständig verseift werden kann. Schweineschmalz wird nach Versuchen im hiesigen Laboratorium durch längeres Schütteln auf der Schüttelmaschine mit kaltem Wasser ebenfalls unter Ausscheidung freier Fettsäuren zersetzt.

Daß Fermentwirkungen bei dem Prozeß der Erdölbildung im allgemeinen eine wichtige Rolle spielen, steht außer Frage. Schon in meiner ersten Arbeit ²⁸) über diesen Gegenstand habe ich in einer solchen Wirkung den Beginn der ganzen Metamorphose erblickt, indem ich annahm, daß dadurch die stickstoffhaltige Substanz und andere Nicht-Fettstoffe der tierischen und pflanzlichen Reste der Hauptsache nach beseitigt werden. Die Annahme liegt nahe, daß die Fermentwirkung mit dem Wegfaulen jener Stoffe nicht plötzlich aufhört, daß sie vielmehr — vielleicht durch Fermente, wie sie sowohl den abgestorbenen Organismen selbst entstammen, als auch von besonderen Mikroorganismen (Bakterien usw.) geliefert werden können — auch auf die stickstofffreien Fettreste übergreift, um zunächst eine Verseifung dieser letzteren unter Bildung freier Fettsäuren herbeizuführen. Die fermentative Verseifung ist bekanntlich schon technisch verwendet ²⁹).

Ob damit noch eine weitergehende Spaltung hochmolekularer Fettsäuren durch Fermentwirkung verbunden ist, muß dahingestellt bleiben. Als Analogiefall könnte hier nur die von Schreiber ³⁰) beobachtete Bildung von Buttersäure aus Oelsäure durch Schimmelpilz herangezogen werden. Doch liegt hier ein Ausnahmefall vor, da die Fettsäuren sonst ohne isolierbare Zwischenprodukte vollständig oxydiert werden.

Ueber den nun folgenden Prozeß des weiteren Abbaus der Fettsäuren zu Kohlenwasserstoffen gehen die Ansichten noch auseinander. Die einen nehmen gleichzeitige oder unmittelbar aufeinanderfolgende Kohlensäure- (und Wasser-)Abspaltung

²⁷) Bayr. Kunst- und Gewerbeblatt, 1866, S. 724.

²⁸) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 21 (1888), S. 1824.

²⁹) Siehe darüber insbesondere Connstein, Hoyer und Warthenberg (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 35, 1902, S. 3988); auch D. R.-Patent No. 147 757, Allg. Chem.-Ztg., 1907, No. 35. Neuerdings S. Fokin, Chem. Rev. d. Fett- und Harzindustrie, 1906, Heft 6—10; ferner Zellner: Fettspaltendes Ferment der Pilze, Chem.-Zentr., 1905, II, S. 409; 1906, II, S. 530; Warburg: Spaltung von Laurinestern durch das Pankreasferment, ibid., 1906, II, S. 597; desgleichen Neuberger a. a. O.

³⁰) Zentralbl. f. Bakter., Bd., 16 (1906), S. 82, aus Arch. f. Hyg., Bd. 41, S. 328.

sowie Umwandlung in Erdöl durch Wärme- und Druckwirkung an, die anderen (Zaloziecki, Krämer u. a.) lassen die Fettsäuren bzw. die Wachse zunächst in Erdwachs oder erdwachsähnliche Kohlenwasserstoffe ³¹) übergehen, die dann erst in späteren Epochen durch die Wirkung von Wärme und Druck ³²) in das eigentliche Erdöl umgewandelt werden. Beides ist möglich, doch sprechen mancherlei Momente, die namentlich auch von Krämer betont werden, für die letztere Auffassung.

Ob man in der Tat bei dem Abbau der Fettsäuren zu Kohlenwasserstoffen, zu erdwachsähnlichen Massen oder gar bis zum Erdöl mit der Möglichkeit solcher fermentativer Wirkungen zu rechnen hat, steht dahin. Die wissenschaftlich exakt verfolgten Beispiele der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Wirkung von Fermenten sind sehr selten; nur Methan ³³) sehen wir sehr häufig als ein solches Produkt in der Natur auftreten. Es ist aber bemerkenswert, daß dabei die höheren Homologen fast immer fehlen. In neuester Zeit hat allerdings Oliviero ³⁴) durch Einwirkung der Enzyme von Penicillium glaucum und Aspergillus niger auf Zimtsäure die Bildung von Cinnamen nachgewiesen ³⁵) und die Bildung kleiner Mengen Styrol aus Zimtsäure auf diesem Wege konnte durch Versuche Ripkes im hiesigen Laboratorium bestätigt werden; doch ist dies der einzige mir bekannte Ausnahmefall dieser Art.

³¹) Die Konsistenz dieses Zwischenproduktes kann natürlich sehr verschieden sein zwischen flüssig und fest.

³²) Daß mit dieser Druckwirkung in erster Reihe die durch den Druck ermöglichte Temperatursteigerung sowie die Erhöhung der Konzentration gemeint ist, und nicht der Druck an sich, möge an dieser Stelle zur Verhütung weiterer Mißverständnisse nochmals besonders betont sein.

³³) Volta war der erste (s. bei Hoppe-Seyler: Zeitschr. f. physiol. Chem., 10, 1886, S. 201, nach Lettere de Sign. Al. Volta, Patrizio Comasco, sull'aria infiammabile nativa della paluti, Milano 1777, deutsch von Köstlin, Straßburg 1778, pag. 8), welcher auf das weitverbreitete Vorkommen des Sumpfgases aufmerksam machte. Siehe darüber auch L. Popow: Pflügers Arch., 10, 1875, S. 821; Radziszewski: s. bei Höfer: Das Erdöl, II. Aufl., S. 183, und bei Hoppe-Seyler: Zeitschr. f. physiol. Chemie, 10, 1886, S. 201, 401. Ferner Omelianski: Chem.-Ztg., 1906, Rep. 286.

³⁴) Chem. Zentr., 1906, II, S. 608.

³⁵) Auch die von Weinlandt (Ztschr. f. Biologie, 48, 1906, S. 87, siehe auch Biochem. Zentralbl., 5, 1906, S. 579) konstatierte Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff aus den Fettsäuren des im Brei der Puppen von Calliphora enthaltenen Fettes unter Annahme der Bildung eines Kohlenwasserstoffrestes sei hier erwähnt; sie ist um so bemerkenswerter, als die Abspaltung der Gase nicht durch Bakterien veranlaßt ist.

Erscheint sonach die Möglichkeit einer Bildung des Erdöls aus Fetten auf dem Wege der Fermentation, rein chemisch betrachtet, nicht als ausgeschlossen, so stehen doch einer solchen Annahme unter Mitberücksichtigung der besonderen Verhältnisse, unter denen in der Erdkruste dieser Prozeß vor sich gehen müßte, schwerwiegende Bedenken entgegen.

Dem Ausspruch Z alo z i e c k i s ³⁶⁾, daß so lange man von der Existenz bitumenbildender Bakterien keine Kenntnis hat, die Bildung unter Wärme-Druckwirkung die einzig richtige bleibt³⁷⁾, kann deshalb nur zugestimmt werden. Es kommen aber auch noch positive Anhaltspunkte dazu, die gegen fermentative Wirkung sprechen.

Wenn wir uns vorstellen, daß im allgemeinen die ersten Metamorphosen der Umwandlung von Fettstoffen in Petroleum noch unter freiem Luftzutritt vor sich gehen konnten, so muß doch der Vollzug der späteren Vorgänge, namentlich der letzten Phase der eigentlichen Petroleumbildung, in bedeutenden Tiefen sich abgespielt haben und damit schon bei so hohen Temperaturen, daß eine Entstehung auf dem Wege der Fermentation als sehr unwahrscheinlich erscheint. Zudem „ist in 3—6 m Tiefe der Boden gewöhnlich keimfrei“³⁸⁾, so daß es unwahrscheinlich ist, daß die Bakterien in so beträchtlichen Tiefen ihre Tätigkeit entfalten können. Daß das letzte Stadium der Erdölbildung aber in größeren als nur solchen Tiefen stattgefunden haben muß, läßt schon die Tatsache der Anwesenheit leichtest flüchtiger, bei gewöhnlicher Temperatur teilweise gasförmiger Kohlenwasserstoffe erkennen, die nur außer Kommunikation mit der Atmosphäre und also in großen Tiefen entstanden sein können. Sie hätten sonst längst verdunstet sein müssen und sich nicht durch Jahrtausende erhalten haben können³⁹⁾.

³⁶⁾ Chem.-Ztg., 1891, S. 1205; siehe auch Höfer: Das Erdöl, II. Aufl., S. 221.

³⁷⁾ Die zahlreichen von Bertels, Sickenberger, Pfeiffer, Lesquereux, Kratter, Radziszewski u. a. gemachten Wahrnehmungen und ausgesprochenen Vermutungen lassen sich auch auf andere Weise deuten. (Näheres siehe bei Höfer, a. a. O., S. 218.) Die von G. Meyer (Chem.-Ztg., 1906, S. 814) gemachte Beobachtung der Bildung von Erdöl durch Fäulnis in einem ihm aus Altenberg zugegangenen Schlamm bedarf noch weiterer Bestätigung, namentlich auf experimentellem Wege.

³⁸⁾ A. Gärtner: „Leitfaden der Hygiene“, 4. Aufl., 1905, S. 91.

³⁹⁾ Aus dem gleichen Grunde kommen auch paraffinspaltende Fermente, wie ein solches neuerdings von Rahn (Zentralblatt f. Bakteriologie, 16, 1906, S. 383) nachgewiesen wurde, auch Prozesse wie Bildung von Undekan aus Ameisenöl (a. a. O., S. 384, aus Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 25, 1892, S. 1489) nicht in Betracht.

Es sind aber auch bis jetzt noch keine Organismen bekannt, die wenigstens gegen größere Mengen von Kohlenwasserstoffen widerstandsfähig wären. Toluol ist Antiseptikum (Emil Fischer), auch Petroleum (Ostwald).

Mag man deshalb auch noch einen Abbau der Fettreste bis zum Stadium von Mineralwachsen, also von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit wechselnden Mengen sauerstoffhaltiger Reststoffe, durch Fermentwirkung zugeben, so muß doch die letzte Spaltung auf eine gewaltsame Reaktion zurückgeführt werden⁴⁰⁾: auf die Wirkung von Wärme mit Druck, wobei bis zu einem gewissen Grad Temperatur und Zeit sich kompensieren, d. h. auch erheblich weniger hohe Temperaturen als bei der künstlichen Druckdestillation (300—400°) angenommen werden können.

Bei dieser Gelegenheit sei richtiggestellt, daß ich diesen gewaltsamen Vorgang der Erdölbildung keineswegs mit einer künstlichen Druckdestillation bis ins einzelne identifizieren wollte. Nur der analoge chemische Spaltungsprozeß war und ist damit in meiner siebenten These gemeint, was ich gegenüber den Einwendungen Krämers besonders betonen möchte. Schon in meiner ersten Abhandlung⁴¹⁾ ist der Nachweis geführt, daß man Oelsäure oder Fischtran durch Erhitzen unter Druck auch ohne Destillation in „künstliches Petroleum“ umwandeln kann, und wenn auch bei den damaligen Versuchsbedingungen Stearinsäure ohne die Möglichkeit des Abdestillierens der Spaltungsprodukte sich nicht zersetzen ließ, so haben doch neuere, in meinem Laboratorium durchgeführte Versuche gezeigt, daß auch die Stearinsäure beim Erhitzen im Druckrohr auf 380 bis über 400° ohne Destillation unter Bildung von erheblichen Mengen leichtsiedender Kohlenwasserstoffe (Beginn des Siedens 35°) verflüssigt werden kann. Young (und Thorpe: Jahresber. d. Chem., 1871, S. 461) hat übrigens das Paraffin nur unter Druckdestillation in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt und nicht durch bloßes Erhitzen unter Druck ohne Destillation, was Krämer anzunehmen scheint (Chem.-Ztg., 1907, S. 677).

Gegenüber der Bemerkung de Wildes, die den Anschein erweckt, als ob ich die schon lange bekannte Bildung geringer Mengen

⁴⁰⁾ Stahl (Chem.-Ztg., 1905, S. 666; 1906, S. 18) nimmt an, daß aus dem Schwefelwasserstoff faulender Proteine mit Eisen (gebildet aus Eisenoxyd und Kohlenstoff der organischen Substanz) Schwefel-eisen und Wasserstoff entstehe, welcher letzterer mit dem Kohlenstoff aus Zellgewebe Kohlenwasserstoffe bilde, ein von rein chemischen Gesichtspunkten schwer zu erklärender Vorgang.

⁴¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 21, 1888, S. 1820.

von Kohlenwasserstoffen bei der Erhitzung von Fettsäuren ignoriert hätte, verweise ich auf meine ersten Abhandlungen über die Frage der Erdölbildung (Ber., 21, 1888, S. 1820, und Chem. Ind., 1895, S. 5), wo ich ausdrücklich auf die Untersuchung der von Stas gefundenen Kohlenwasserstoffe durch Cahours und Demargay (Compt. rend., 80, 1875, S. 1568; 89, 1879, S. 331) sowie auf die Arbeit von Stas selbst hingewiesen habe. Zuerst hat übrigens nicht Stas, sondern wie dort ersichtlich, Gottlieb im Jahre 1846, dann Heintz u. a. die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei Destillation von Fettsäuren, also schon lange vor Stas, beobachtet.

Ausschlaggebend ist aber, daß die Fettstoffe sich nur unter Druck so umsetzen, daß sich vorwiegend Kohlenwasserstoffe und wenig oder keine kohligen Rückstände bilden.

Auch Erdwachs läßt sich unter gleichen Bedingungen zu einem dünnen Erdöl verflüssigen, desgleichen und noch leichter der bituminöse, teigige Extrakt aus Reutlinger Posidonomyenschiefer.

Von manchen Seiten wird gegen die Annahme dieser gewaltsamen Reaktion geltend gemacht, daß die Temperatur bei den in Betracht kommenden Tiefen der petroleumbildenden und -führenden Schichten nicht hoch genug gewesen sein, auch der vorauszusetzende natürliche Druck nicht ausgereicht haben könne.

Szajnocha⁴²⁾ kommt unter der Annahme einer geothermischen Tiefenstufe von 30 m für die bei meinen Druckdestillationen von ihm angenommenen Temperaturen von 365—420° auf eine Tiefe von 10 950—12 600 m, in der sich der Umwandlungsprozeß vollzogen haben könnte, was nur eine 5—6 mal größere Tiefe bedeute, als beispielsweise das 2000 m tiefe Bohrloch von Paruschowitz, dessen Temperatur 60° betrage. Er hält selbst diese Tiefe für klein im Verhältnis zu den gewaltigen, im Laufe vieler geologischer Epochen eingetretenen Niveauveränderungen der Ozeane und ihrer hart gewordenen Sedimente. Stahl⁴³⁾ kommt zu ähnlicher Tiefe (30 000 Fuß) für eine Abspielung des Vorganges bei 300°, ist aber infolge beobachteter Nichtveränderung der unter dem erdölführenden Tertiär des Kaukasusgebietes in größerer Tiefe sich befindenden Steinkohle, die ebenfalls hätte „destilliert“ sein müssen, der Meinung, daß auch die darüber liegende Erdölschicht nicht auf jene hohe Temperatur erhitzt gewesen sein konnte.

Dieser Einwand ist jedoch nicht ausreichend, denn unter Heran-

⁴²⁾ Szajnocha: Ueber die Entstehung des karp. Erdöls. Lemberg 1899.

⁴³⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 18.

ziehung der Tatsache, daß bis zu einem gewissen Grade die geringere Höhe der Temperatur durch die Länge der Zeit kompensiert wird, kann man bei gleichstarkem Druck in der Natur mit erheblich niedrigeren Temperaturen rechnen.

Andererseits muß berücksichtigt werden, daß Steinkohle, wenn sie sich unter starkem Druck befindet, eine erheblich höhere Zersetzungstemperatur als unter gewöhnlichem Druck besitzen muß. Ich kann dies durch das folgende, in Gemeinschaft mit Herrn Hviid ausgeführte Experiment bestätigen. Je 25 g Steinkohle aus dem Ruhrbecken wurden das eine Mal im offenen, das andere Mal im zugeschmolzenen Rohr nebeneinander im Bombenofen erhitzt. Bis 270° zeigte sich im ersteren Rohr eine schwache Gasentwicklung von offenbar noch eingeschlossenen Gasen, aber keine deutliche Veränderung des äußeren Aussehens der Kohle; von 270—365° entwickelte sich so viel wie kein Gas, worauf dann mit weiter steigender Temperatur eine deutliche Veränderung der Steinkohle mit zunehmender Gasentwicklung eintrat, auch verdichteten sich in der kleinen Vorlage Teer und Wasser. Es wurde bis 425° erhitzt und zwei Tage lang bei dieser Temperatur erhalten, wobei die Gasentwicklung zuletzt aufhörte; das entwickelte Gesamtvolumen des brennbaren Gases betrug 745 ccm; der Gewichtsverlust der koksartig aussehenden Kohle 4,1 g. Die ganz in gleicher Weise erhitzte zweite, aber zugeschmolzene Glasröhre entwickelte beim Öffnen 850 ccm eines brennbaren, nach Schwefelwasserstoff riechenden Gases, die Kohle erschien jedoch äußerlich nur wenig verändert, auch war von teerigen Zersetzungsprodukten nichts zu bemerken, und beim Extrahieren der rückständigen Kohle mit Aether färbte sich dieser nicht und ergab beim Verdunsten so viel wie keinen Rückstand. Der Gewichtsverlust betrug entsprechend der Gasmenge, die sich später nicht mehr vermehrte, nur 2,1 g. Hieraus darf geschlossen werden, daß unter starkem Druck befindliche Steinkohle nur bis zur Bildung einer bestimmten Gasmenge sich zersetzt, bei der Bildungstemperatur des Erdöls und darüber aber beständig ist, so daß also sehr wohl unzersetzte Steinkohle selbst unter Petroleumlagern vorkommen kann.

Gegen die auch von anderen Seiten erhobenen Einwendungen zu großer Tiefe, in welche die erdölführenden Schichten zu versetzen sind, um Temperaturen von 300° und darüber zu erreichen, muß daran erinnert werden, daß die geothermischen Tiefenstufen nach den Angaben von Arrhenius⁴⁴⁾ keineswegs überall gleich sind, und daß

⁴⁴⁾ Lehrbuch d. kosm. Physik, I, S. 279.

man schon erheblich kleinere Werte als 33 m pro 1° konstatiert hat. Branco⁴⁵⁾ z. B. gibt für Neufen in Württemberg als Tiefenstufe nur 11 m an und Kayser⁴⁶⁾ führt für die Steinkohlengrube bei Monte Massi (Toscana) 13,7 m, für die Goldbergwerke von Comstock (Nevada) 15,25 m auf, mit welchen Werten man nur auf etwa 4000 bis 5000 m der erforderlichen Tiefe kommt. Auch macht J. F. Hoffmann⁴⁷⁾ darauf aufmerksam, daß man für frühere Perioden bei noch geringerer Abkühlung der Erde mit Wärmestauungen und also mit geringeren Tiefenstufen zu rechnen habe⁴⁸⁾, sowie außerdem mit der stärkeren Sonnenwirkung unter einer Wasserdampfatosphäre und mit durch dynamische Vorgänge verursachter Reibungswärme.

Bezüglich der in den Erdschichten zur Wirkung kommenden Drucke darf nicht, wie es beispielsweise von O. Lang⁴⁹⁾ geschieht, nur mit der durch die auflagernden Horizontalschichten der Erdmasse bewirkten Last gerechnet werden, auch nicht — in Relation dazu — mit den zurzeit in diesen Zonen herrschenden Temperaturen⁵⁰⁾; es kommen vielmehr ganz besonders auch die Seitendrucke in Betracht, welche durch Faltungen, Verwerfungen usw. in Wirksamkeit treten. G. Wepfer⁵¹⁾ berechnet diese Faltungsdruckkraft für die Alpen auf das 1720 fache der Druckfestigkeit des Granits, welche pro 1 qcm ca. 1000 kg (also ca. 1000 Atmosphären) beträgt. Nach der isostatischen Theorie von Pratt 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 auch häufig längs der Gebirge an der Grenze gegen die Täler usw. auf, wie z. B. eine solche durch neueste Messungen längs des oberen Schwarzwaldes festgestellt ist. Bei eintretender Verwerfung verschieben sich deshalb oftmals obere Schichten über die unteren, der Gegendruck löst sich hier aus, während er darunter selbstverständlich weiter besteht. Daß solche Verschiebungen und dynamischen Wirkungen oft auch von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet sind, liegt auf der Hand und diese Vorstellung

⁴⁵⁾ Geol. Zentralblatt, 1905/1906, S. 187.

⁴⁶⁾ Lehrbuch der Geologie, 1893, S. 41.

⁴⁷⁾ Gerlands Beitr. z. Geophysik, 7, 1905, S. 327.

⁴⁸⁾ Auch für die Anthrazitbildung kommt man nach Hoffmann mit der derzeitigen Tiefenstufe von 33 m nicht aus.

⁴⁹⁾ „Glückauf“, Essen 1895, No. 29, 30, 31.

⁵⁰⁾ Selbstverständlich ist auch nach meiner Überzeugung das von Lang herangezogene Erdöl nicht in den 80–90 m tiefen Oelsanden entstanden.

⁵¹⁾ Näheres über die Mechanik dieser Vorgänge siehe im Original: Vierteljahrsschrift der Naturforsch.-Ges., Zürich, 50, 1905, S. 135.

steht in Uebereinstimmung mit dem Vorkommen des Erdöls längs großer Gebirgszüge. Damit steht keineswegs im Widerspruch, daß lokal das Erdöl aus tieferen Schichten auch in die Rückenregionen von Schichtensätteln gelangen kann, ohne ein Destillat aus dem Erdinnern zu sein.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse widerspricht es keinerlei Tatsachen, anzunehmen, daß die gewaltsame Reaktion, welche den Endprozeß der Erdölbildung darstellt, eine durch Wärme und Druck bewirkte Zersetzung teilweise schon bituminierten Fettreste gewesen ist, wobei nicht bloß die normalen Drucke und Temperaturen der Erdkruste in Rechnung zu ziehen sind, sondern auch erhebliche Steigerungen derselben, welche durch Faltungen, Verwerfungen, vielleicht auch durch seismische Vorgänge und durch andere der oben erwähnten Einflüsse hervorgerufen werden können.

Daß dabei oftmals Wanderungen des Oeles aus kompakten dichten in poröse Schichten wie Sand usw. eintreten, ist selbstverständlich und ebenso, daß bei solchen Wanderungen erhebliche Veränderungen der Beschaffenheit des Erdöls — Beseitigung asphaltartiger u. a. Bestandteile — durch Berührung mit Ton, Filtration durch Sand usw. stattgefunden haben können, worauf schon früher wiederholt hingewiesen worden ist.

Die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.

Eine notwendige Folge gewaltsamer Zersetzung hochmolekularer Verbindungen unter Abspaltung kohlenstoffärmerer Glieder der Methanreihe ist die Bildung ungesättigter Restspaltstücke⁵²⁾. Und wenn diese in späteren Perioden wieder in niedere Temperaturen gelangen, so muß bei einem dafür günstigen Gleichgewicht jene Selbstpolymerisation derselben erfolgen, deren tatsächliches Eintreten mir⁵³⁾ nicht nur bei dem künstlichen Druckdestillat aus Tran, sondern auch bei Destillaten hochsiedender Teile von Erdöl, Braunkohlenteeröl u. a. experimentell nachzuweisen gelang⁵⁴⁾.

Dasselbe stellte Ubbelohde in anderer Weise durch die Beobachtung fest, daß ein frisch destilliertes Mineralschmieröl in ver-

⁵²⁾ Siehe auch schon Thorpe und Young (Lieb. Ann., 165, 1872, S. 1) über die Zersetzung des Paraffins unter Druck.

⁵³⁾ Engler: Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 30, 1897, S. 2358.

⁵⁴⁾ Umgekehrt nimmt Moissan (Rev. génér. d. Sc., 1901, S. 946; Geol. Zentralbl., 1902, Bd. II, S. 483) für die aus Karbiden gebildeten Kohlenwasserstoffe eine nachträgliche, unter der Einwirkung einer Temperaturerhöhung stattfindende Polymerisation an.

schlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 Monaten einen Zähigkeitszuwachs von 2% und nach einem weiteren Monat von nochmals 0,4% aufwies. Die Methode ermöglicht etwa 100 mal kleinere Differenzen zu bestimmen, als die durch das spezifische Gewicht, und empfiehlt sich zur Ermittlung kleiner Differenzwerte auch für die Erforschung der Selbstpolymerisation (mündliche Mitteilung).

Auch aus theoretischen Gründen ist es wahrscheinlich, daß ungesättigte Spaltstücke von dem starken Additionsvermögen der Olefine, Acetylene usw., welche sich bei höheren Temperaturen gebildet haben, bei niederen Temperaturen in langer Zeit sich wieder vereinigen, handelt es sich doch auch bei der hier in Betracht kommenden mesomorphen (siehe unten) Polymerisation um einen exothermen Vorgang, der unter Umständen unter heftiger Wärmeentwicklung vor sich gehen kann. J. Blyth und A. W. Hofmann⁵⁵⁾ beobachteten, daß beispielsweise bei der Polymerisation des Styrols die Temperatur plötzlich so hoch stieg, daß das Thermometer, um es zu retten, schleunigst entfernt werden mußte. Auch Holzöl entwickelt nach Kronstein⁵⁶⁾ während der Polymerisation soviel Wärme, daß es, falls man nicht dagegen wirkt, bis zur Verkohlung und Acroleinbildung zerstört wird. Ein schönes Beispiel der in Phasen verlaufenden Selbstpolymerisation bildet auch das neuerdings von Krämer (Chem.-Ztg., 1907, 677) herangezogene Cyclopentadien.

Die Priorität des Gedankens, daß die schweren Teile des Erdöls zum Teil durch Polymerisation, also erst nachträglich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung irgend eines Agens, z. B. von Schwefelsäure oder Wasser, entstanden seien, gebührt, worauf ich schon in den Jahren 1887 und 1888 wiederholt hingewiesen habe⁵⁷⁾, J. A. Le Bel⁵⁸⁾, während G. Krämer und Spilker⁵⁹⁾ auch Additionen heterogener Komponenten mit heranzogen. Im Jahre 1896 begründet Fr. Heusler⁶⁰⁾ gestützt auf seine Versuche der Polymerisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorids seine Ansicht, wonach die in einem ersten Stadium gewalt-

⁵⁵⁾ Lieb. Ann., 53, 1845, S. 289.

⁵⁶⁾ Deutsches Reichspatent No. 170 788.

⁵⁷⁾ Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gew.-Fl., 1887, Novemberheft, S. 641.

⁵⁸⁾ Compt. rend., 73, 1871, S. 499; 81, 1875, S. 967; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 9, 1876, S. 60.

⁵⁹⁾ Ibidem, 24, 1891, S. 2785. G. Krämer spricht sich (Ver. z. Beförd. d. Gew.-Fl., Sitz-Ber., 1885, S. 304) ebenfalls für die Möglichkeit nachträglicher Bildung der schweren Kohlenwasserstoffe aus primären leichten Oelen aus.

⁶⁰⁾ Ztschr. f. angew. Chemie, 1896, S. 288, 318; Nchr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, Heft 1.

samer Reaktion aus Fettresten gebildeten, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich nach einem analogen Vorgang zu Schmierölen polymerisierten. Da auch hier die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids nur eine Beschleunigung einer auch für sich allein langsam verlaufenden Reaktion bedeutet, so ist klar, daß im Laufe der Aeonen dasselbe durch Selbstpolymerisation allein erfolgen muß. Auch Charitschkoff (1896), und später Tschugajeff (1904), nimmt nach Walden⁶¹⁾ eine solche Bildung hochmolekularer Oele im Laufe einer „jahrtausendlangen Evolution“ an. Ohne eine Mitwirkung besonderer Stoffe, namentlich auch des Wassers, in diesem natürlichen Polymerisierungsvorgang in einzelnen Fällen gänzlich ausschließen zu wollen, glaube ich auf Grund meiner Wahrnehmungen an dem von Anfang von mir vertretenen Gedanken der Selbstpolymerisation festhalten zu sollen.

Von hervorragender Bedeutung für die Erklärung der natürlichen Bildung der Naphtene sind die schon vorher von Aschan⁶²⁾ auf Grund seiner experimentellen Arbeiten gegebenen Darlegungen über diesen Vorgang. Es ist ihm gelungen, das Amylen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid in ein Naphten, daneben Schmieröl 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 Agentien.

Die im hiesigen Laboratorium von mir gemeinschaftlich mit Eberle ausgeführten Versuche stützen die Auffassung von Aschan⁶³⁾. Ein Hexylen (symm. Methyl-Propyl-Aethylen von Kahlbaum) $D_{15}^{15} = 0,6870$ von Sd.-P. 67/68° 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 360—365° erhitzt, zeigt nach dem Erhitzen eine $D_{15}^{15} = 0,7282$ und siedet zwischen 67 und 240° (von 67—85°: 35%; 86—240° 58%). Die Bromabsorption nach Frank (Lunge, chem.-tech. Unt.-Meth., III. Aufl., II, S. 755) beträgt vor dem Erhitzen 32 ccm n_{10}^{10} nach dem Erhitzen 21,1 ccm, die Fraktion 67—240° zeigt nur noch 13,0 ccm Verbrauch. Ferner hat im hiesigen Labo-

⁶¹⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 1156.

⁶²⁾ Markownikoff u. Oglobin (Ann. chim. phys. 6, Bd. 2, 1884, S. 467; Lieb. Annal., 301, 1898, S. 202) nehmen an, daß die Bildung der hochsiedenden Oele eine Folge der primären Oxydation niedrig siedender Kohlenwasserstoffe sei, unter nachfolgender Polymerisation der ungesättigten Oxydationsprodukte.

⁶³⁾ Lieb. Annal., 324, 1902, S. 1; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 31, 1898, S. 1803.

ratorium Rogowski 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 Ueberführung in Penta- und Hexachlorpropan nachwies.

Bekannt ist außerdem durch die Versuche von Sokowin⁶⁴⁾, daß Propylenbromid im Druckrohr bei 230—240° bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Trimethylenbromid übergeht.

Der Rest der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann dann zu Schmierölen polymerisieren.

De Wilde⁶⁵⁾ glaubt in der Bildung von Naphten-Erdölen nach Sabatier-Senderens einen durchschlagenden Einwand gegen die organischen Hypothesen gefunden zu haben, ohne zu bedenken, daß als primäres Produkt dabei ebenfalls pennsylvanisches „Erdöl“ auftritt, welches dann erst durch spätere Umwandlung in kaukasisches Oel übergeht, was natürlich gerade so gut für alle anderen Hypothesen in Anspruch genommen werden kann, da, wie oben nachgewiesen, sowohl die Bildung der Schmieröle, als auch die der Naphtene aus „Protopetroleum“ experimentell dargetan ist.

Wenn man die im hiesigen Laboratorium von A. Kronstein⁶⁶⁾ durchgeführten experimentellen Untersuchungen über Polymerisation von Styrol, Holzöl, Zimtsäureallylester usw. zugrunde legt, so kann es sich bei der Selbstpolymerisation des Erdöls jedenfalls nicht um einen euthymorphen, sondern höchstwahrscheinlich nur um einen mesomorphen, oder einen ähnlichen, uns vielleicht noch nicht näher bekannten Prozeß handeln, d. h. wir haben in den Erdölen die (kolloidale? Walden) Lösung polymerisierter, amorpher Zwischenprodukte in primären monomolekularen oder in überhaupt nicht polymerisierenden, z. B. gesättigten Oelen zu erblicken. Es ist uns in letzter Zeit gelungen, durch fraktionierte Vakuumdestillation eines galizischen Erdöls ca. 1% einer unter 10,5 mm Druck bei 240° übergehenden Fraktion von 25° Rechtsdrehung (Sacch. 200 mm) zu isolieren⁶⁷⁾, die sich von der unmittelbar vorher übergehenden Fraktion durch auffallende Schwere und Dickflüssigkeit unterschied⁶⁸⁾, und die in ihrem Verhalten vollständig an ein mesomorphes Zwischenprodukt erinnert. Bei 12 stündigem Erhitzen im Druckrohr auf 405

⁶⁴⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 826.

⁶⁵⁾ A. a. O.

⁶⁶⁾ A. Kronstein: Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 35, 1902, S. 4150 und 4153.

⁶⁷⁾ Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Fraktion, die einem Kohlenwasserstoff (C_nH_{2n-2}) entspricht, soll später berichtet werden.

bis 410° zerfällt dieses dicke Oel zum größten Teil in ein ganz dünnflüssiges Oel, welches fast vollständig zwischen 30 und 300° übergeht; ein kleiner Rest besteht aus einer asphaltartigen Masse, aus welcher nur bei ganz hoher Temperatur sich noch wenig eines zähflüssigen halbfesten Destillates übertreiben läßt. Die oberhalb dieser starkaktiven Fraktion übergehenden Teile des Rohöls nehmen zwar an Aktivität wieder ab, werden aber immer noch dickflüssiger, bis sie infolge der auch im Vakuum zu hoch werdenden Temperatur dissoziieren und wieder dünnflüssiger werden. Ohne dies würden sie, wie fraktioniertes Ausfällen zeigt, immer noch dicker werden.

Ebenso haben uns unsere Versuche gezeigt, daß auch die Balsame, wie z. B. Canadabalsam und Copaivabalsam, in der Hauptsache einem mesomorphen Zwischenprodukt der ersten Polymerisationsphase neben den Oxydationsprodukten der Harzsäure ihre Konsistenz verdanken⁶⁹⁾, während Bernstein und Copal und wie ich hier nach schließe, auch andere benzolunlösliche fossile Pflanzenharze in der Hauptsache solche Polymerisationsstadien sind, in denen das Produkt der zweiten, euthymorphen, Phase, also die unlösliche Endform, enthalten ist. Und ebenso wie in den Balsamen die hochmolekularen mesomorphen Zwischenprodukte zweifellos durch Aufbau aus ätherischem Oel und nicht durch Abbau gebildet sind, muß auch für die schwersiedenden Produkte des Erdöls, also die dicken Schmieröle, in der Hauptsache eine natürliche Synthese durch polymerisierenden Aufbau angenommen werden. Diese Annahme erhält durch die von mir nachgewiesene, schon oben erwähnte Selbstpolymerisation des durch Druckdestillation gewonnenen „künstlichen Erdöls“, sowie der durch Dissoziation dicker Schmieröle (z. B. beim Crackingprozeß) entstehenden Zersetzungsöle eine gewichtige, experimentelle Stütze.

Mag deshalb auch der gewaltsame Abbau der organischen Fettreste durch Wärme oder auch selbst durch Fermentation erfolgt sein, so werden wir stets darauf ein zweites langsames Stadium der Polymerisation eines Teiles der im ersten Stadium gebildeten ungesättigten Produkte zu Schmierölen anzunehmen haben,

⁶⁸⁾ Die übergehenden Tropfen sinken in dem unmittelbar vorher destillierten Oel sofort unter und setzen sich am Boden des Gefäßes als dicke, von der oberen scharf abgetrennte Schicht ab.

⁶⁹⁾ Daß Auto-Polymerisation und Autoxydation in ursächlichem Zusammenhange stehen und sich gegenseitig beeinflussen bzw. beschleunigen können, habe ich schon früher (siehe Engler und Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, p. 179) ausgeführt; auch Tschirch (die „Harze etc.“, II. Aufl., p. 22) nimmt dies an.

das „Protopetroleum“ wandelt sich in Petroleum um. Nebenher geht die Isomerisation der ungesättigten Spaltstücke zu Naphtenen.

Daß aber auch schon im künstlichen Protopetroleum bei der Druckdestillation direkt gebildete Schmieröle sich (neben Paraffin) finden, habe ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit L. Singer⁷⁰⁾ nachgewiesen. Die von Marcusson⁷¹⁾ neuerdings behandelte Frage, ob die Schmieröle lediglich primäres Produkt der Fettzersetzung seien, wofür er sich ausspricht, oder ob sie sich aus primären, niedermolekularen Spaltstücken gebildet haben, muß deshalb prinzipiell dahin beantwortet werden, daß beides der Fall war und daß es lediglich von der lokal jedenfalls sehr verschiedenen Intensität bzw. Geschwindigkeit der Erdölbildung abhing, ob mehr primär oder mehr sekundär gebildetes Schmieröl entstand. Ich glaube letzteres annehmen zu sollen. Die Bildung des optisch aktiven Teils aus Cholesterin kann unabhängig davon direkt verlaufen sein oder ebenfalls unter Polymerisation.

Der Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls.

Die neuerdings viel diskutierte Frage des Ursprungs der optischen Aktivität des Erdöls beansprucht ein ganz besonderes Interesse, weil sie mit der Frage der Muttersubstanz des Erdöls direkt und indirekt aufs engste zusammenhängt. Walden, dessen Verdienst es ist, das genauere Studium dieser Frage angeregt zu haben, vertritt die Ansicht, daß es wesentlich pflanzliche Stoffe seien, die diese Muttersubstanz abgegeben haben, weil das Pflanzenreich einen größeren Reichtum an optisch aktiven Substanzen besitze, als das Tierreich, und weil gewisse fossile Materialien einerseits die lange Lebensdauer der vegetabilen optischen Aktivität erwiesen, andererseits dieselben ebenfalls rechtsdrehend seien. Hätten wir, worauf besonders Marcusson hinwies, nicht auch eine ausreichende Menge optisch aktiver Stoffe des Tierreiches, gäbe es ferner außer dem dextrogyren Petroleum optisch aktive fossile Reste des Tierreiches, welche linksdrehend sind, so würden die Postulate Waldens einen gewichtigen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit der vegetabilischen Hypothese darstellen. Warum aber sollen, so könnte man fragen, bei den gewaltigen Ablagerungen animalischen fossilen Materials (Foraminiferenschlamm, Korallenstöcke, Austernbänke, Stromatoporenriffe, Schneckensande, Radiolarienschlamm, Schwammriffe, Fisch-

⁷⁰⁾ Engler & Singer, Ber. d. D. Chem. Ges., 26 (1893), 1449.
⁷¹⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 788.

schiefer etc.) und bei dem reich entwickelten Tierleben der Tertiärzeit, bei der notorischen Beständigkeit tierischer Fettstoffe, sich nicht gerade so gut, wie unter besonderen Bedingungen die Kohlenlager, auch organische Reste tierischer Stoffe angesammelt und erhalten haben? — Und wenn ein eminenter Forscher auf dem Gebiete der Chemie und Physik wie Mendelejeff nach Angabe Waldens seine Hydro-Karbidhypothese hauptsächlich auch deshalb aufgestellt hat und für notwendig hielt, weil ihm die Tierreste für die großen Massen des natürlichen Erdöls nicht auszureichen schienen, so fallen demgegenüber doch die Ansichten geologischer Fachautoritäten von L. von Buch bis zu Hochstetter, Stahl⁷²⁾, Andrussow, Szajnocha und insbesondere Höfer zum mindesten insoweit ins Gewicht, als man annehmen darf, daß die beobachteten Massenanhäufungen fossiler Tierreste in der Erdkruste ihre Zulänglichkeit für den vorhandenen Erdölvorrat nicht bezweifeln lassen. Wenn es sich des weiteren bestätigt, daß bei den in Frage kommenden Metamorphosen optisch aktiven Rohmaterials (Fett samt Beimischungen) die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung übergeht, so wäre damit eine weitere Stütze für die Richtigkeit der animalischen Hypothese gefunden.

Die Tatsache, daß die Pflanzen hinsichtlich der für die Petroleumbildung in Betracht kommenden Teile derselben, wie Walden annimmt, einen größeren Reichtum an optisch aktiven Substanzen aufweisen, als die bezüglichen tierischen Stoffe, vor allem als die Tierfette, fällt zwar als Argument zugunsten der vegetabilen Hypothese mit in die Wagschale; sie besitzt jedoch, abgesehen davon, daß wir die speziellen Muttersubstanzen selbst noch nicht kennen und es nach allen bisherigen Untersuchungen doch auch eine große Zahl optisch aktiver Tierstoffe, namentlich der besonders in Betracht kommenden marinen Fauna gibt, gegenüber anderen ins Gewicht fallenden Momenten keine irgend durchschlagende Beweiskraft, vor allem im Hinblick darauf, daß, worauf Neuberg, Marcusson u. a. mit Recht hinweisen, die im Tierreich stark vertretenen Proteinstoffe zwar vorwiegend linksdrehend sind, jedoch reichlich rechtsdrehende Spaltungsprodukte liefern, sowie, daß die Anwesenheit eines bei der Zersetzung ebenfalls rechtsdrehende Derivate liefernden und in fast allen tierischen Fetten enthaltenen Körpers wie das Cholesterin auch ohne weitergehende Annahmen von natürlicher Synthese optischer Antipoden die aufgeworfenen Bedenken beseitigt.

⁷²⁾ Siehe besonders Chem.-Ztg., 1905, S. 665.

Es kommt dazu, daß es nach den neuesten, höchst bemerkenswerten Untersuchungen Neubergs⁷³⁾ zugegeben werden muß, daß auch die Zersetzungsprodukte der Eiweißstoffe an der Bildung der optisch aktiven Substanzen des Erdöls beteiligt sind, wenn sie auch hinsichtlich ihrer quantitativen Beteiligung hinter dem Cholesterin zurückstehen dürften, zumal, da besondere qualitative und quantitative Momente für die stärkere Anteilnahme des Cholesterins sprechen. Jedenfalls aber ist das Tierreich mit aktiven Stoffen so reichlich versehen, daß es keine Schwierigkeit bietet, damit die optische Aktivität der Erdöle qualitativ und quantitativ zu erklären.

Die von Walden zugunsten der Abstammung des Erdöls aus Pflanzensubstanz mit herangezogene Rechtsdrehung fossiler vegetabilischer Reste, wie Fichtelit, Bernstein, Braunkohlenbitumen u. a. bildet zwar eine Stütze für die große Dauerhaftigkeit der optischen Aktivität gewisser pflanzlicher Substanzen und für die Analogie der Rechtsdrehung jener Fossilien und des Erdöls. Nachdem aber durch die Untersuchungen Marcussens und Neubergs die Bildung rechtsdrehender Erdöle auch aus linksdrehendem tierischen Rohmaterial nachgewiesen ist und kein Grund vorliegt, für die dabei in Frage kommenden Stoffe eine geringere Lebensdauer der Aktivität anzunehmen, verlieren jene Argumente Waldens zugunsten der vegetabilen Hypothese stark an Beweiskraft.

Außerdem zeigen die herangezogenen Beispiele, daß es ganz verschiedene Materialien gewesen sein müssen, welche die dort aufgeführten rechtsdrehenden fossilen Substanzen und welche das Erdöl gebildet haben. Die Muttersubstanzen jener waren offenbar Harze und verwandte Stoffe, welche für das Erdöl nicht in Betracht kommen, was sich ja auch an der sehr verschiedenen Stärke der Drehung (fossile Harze drehen sehr stark, Erdöl dagegen relativ schwach rechts) zeigt: Erdwachs und Ceresin, welche mit Erdöl jedenfalls in naher Beziehung stehen, während jene fossilen Harze und Erdöl nichts miteinander zu tun haben, sind optisch inaktiv. Nur ein Erdwachs von Baku soll nach Rakusin rechtsdrehend sein. Prinzipiell muß jedoch daran festgehalten werden, daß aus der Drehungsrichtung eines Derivates auf diejenige des Ausgangsmaterials nicht geschlossen werden kann.

Es muß aber hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß nach genauen, in meinem Laboratorium neuerdings angestellten Versuchen

⁷³⁾ Biochem. Zeitschr. 1 (1907), 368, und besonders Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 24 (1907), 451.

der mindestens halb fossile Copal, wie schon früher bekannt, stark linksdrehend ist. Kongo-Copal wurde nach Erhitzen auf 200° nach der Methode von Kronstein, welcher mich bei den folgenden Messungen ebenso wie Herr Dr. Wohnlich aufs wertvollste unterstützte, geschieden in das mit Wasserdampf flüchtige Copalöl und einen festen Rückstand, der zu ungefähr gleichen Teilen aus benzollöslichem, durch Alkohol daraus fällbarem, mesomorphpolymerem Zwischenprodukt (neutrales „Resen“) und den im alkoholischen Filtrat löslich bleibenden Harzsäuren bestand, die folgendes optische Verhalten zeigten:

Resen,	links 164°	(auf 200 mm Sacch. in 5% Benzollösung ⁷⁴⁾
Harzsäuren, „	158°	200 „ „ „ 10% „
Copalöl „	108°	200 „ „ „ direkt).

Daß man aus dem optischen Verhalten solcher fossilen harzartigen Stoffe keineswegs auf die Drehungsrichtung der Ausgangsmaterialien schließen darf, ist bekannt. Dies zeigt auch das Verhalten z. B. des Canadabalsams, der, in gleicher Weise geschieden, ergab:

	Benzol- lösung	Drehung 200 mm Sacch.
Canadabalsam	10%	rechts 52°
Canadabalsamöl ⁷⁵⁾ (28 Gew. %) . . .	10%	links 135°
Resen (9 Gew. %)	5%	rechts 128°
Harzsäuren (54 Gew. %)	10%	rechts 70°

Geht man von der wohlbegründeten Annahme aus, daß das Resen der Harze und Balsame das Polymerisierungsprodukt, die Harzsäuren das Oxydationsprodukt des ätherischen Oeles, in unserem Falle des Canadabalsamöles, sind, so müßten sich also aus dem linksdrehenden Ausgangsmaterial rechtsdrehende Produkte gebildet haben, was ja keinesfalls etwas neues wäre, aber doch wieder beweist, daß man aus dem optischen Verhalten des Endprodukts nicht auf dasjenige der Muttersubstanz und vice versa schließen darf.

Copaivabalsam dreht im Ganzen links, desgleichen das

⁷⁴⁾ Zur vollen Klärung wurden immer einige Tropfen Alkohol zugesetzt.

⁷⁵⁾ Dieses Oel ergab bei direkter Messung im 25 mm-Rohr eine Linksdrehung von —108° (ber. für 200 mm), was wieder zeigt, wie sehr Reinsubstanzen und Lösungen voneinander abweichen und die bezüglichlichen Drehungsintensitäten nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Es hat sich aber bei diesem Oel weiter gezeigt, daß je nach Leitung der Destillation verschiedene Werte (aber immer links) erhalten werden; auch nimmt die Aktivität scheinbar im Lichte, (vielleicht durch Bildung rechtsdrehenden Resens?) rasch ab. Weitere Untersuchung soll folgen.