

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Über den Stickstoffgehalt des Bitumens in seiner  
Beziehung zur Frage der Bildung des Erdöls**

**Mac Garvey, Frederick**

**1896**

[urn:nbn:de:bsz:31-275734](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275734)

III, 42

Garvey, Fr. Mac  
(1896)

(T.H. 2110)

1877



*1110* K. U. B. G.  
15. 10. 96.

Ueber  
den Stickstoffgehalt des Bitumens

in seiner Beziehung zur

Frage der Bildung des Erdöls,

Stickstoffbasen des Elsässer Erdöls, Untersuchung eines bituminösen Schiefers aus Texas, die Produkte der trockenen Destillation von Muscheln und von Fischen.

— x —

**Inaugural-Dissertation**

verfasst und einer

Hohen naturwissenschaftlichen Prüfungskommission

der

Technischen Hochschule zu Karlsruhe

zur Erlangung des

Diploms für technische Chemie

vorgelegt von

**Frederick Mac Garvey**

aus

Petrolea, Canada.

1947. S. 147

Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1896.

Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



Seinen lieben Eltern.

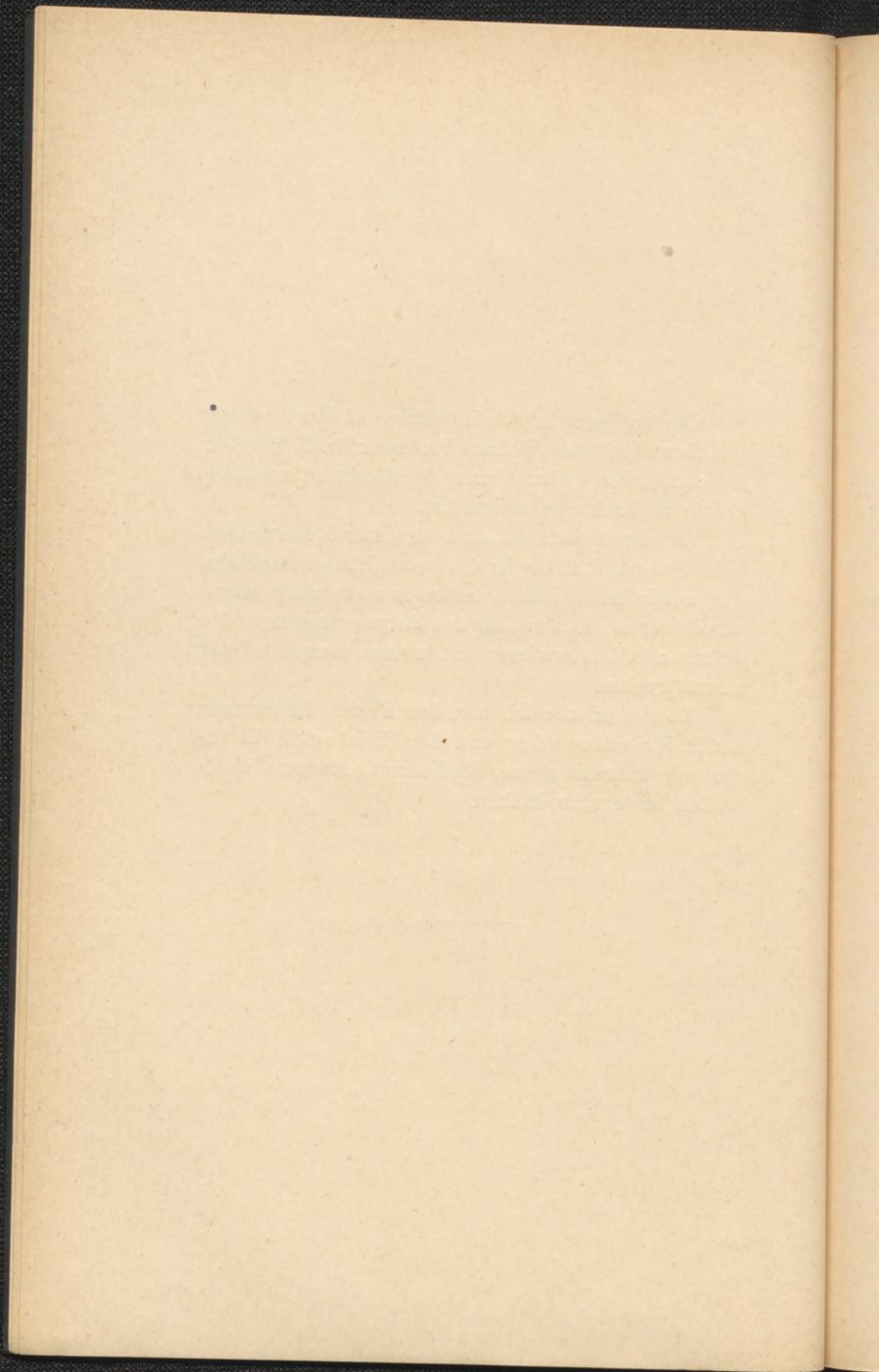


Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrats Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die freundlichen Ratschläge, die er mir bei meinen Arbeiten in so reichem Masse zuteil werden liess und für das Entgegenkommen, das er mir alle Zeit erwiesen hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ebenso erlaube ich mir, den Herren Professoren Dr. P. Friedlaender und Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

---



## Einleitung.

Das Vorkommen des Stickstoffs im Erdöl wurde lange zu den Ausnahmen gerechnet, und es bildete das angebliche Fehlen desselben eine Hauptstütze der Theorie des anorganischen Ursprungs des Erdöls. Dass man aber jetzt das Vorkommen des Stickstoffs im Erdöl durchaus nicht zu den Ausnahmen rechnen darf, sondern denselben als fast beständigen Begleiter der Kohlenwasserstoffe des Erdöls betrachten muss, wenn auch meistens in sehr geringen Quantitäten, zeigen die zahlreichen Untersuchungen der verschiedensten Erdöle.

Die Erforschung dieser Stickstoff-Verbindungen bietet, wegen der meistens äusserst geringen Quantitäten, welche davon im Erdöle vorhanden sind, viele Schwierigkeiten; eine genauere Kenntnis dieser Verbindungen in Bezug auf ihren Zusammenhang mit den Hypothesen über die Bildung des Erdöls hätte jedoch grossen wissenschaftlichen Wert. Bekanntlich kann man diese Hypothesen in drei Gruppen einteilen.

I. Die Hypothese der Bildung auf anorganischem Wege.

II. Aus Pflanzenresten.

III. Aus Tierresten.

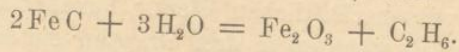
Es dürfte vielleicht an dieser Stelle angebracht sein, einen kurzen Ueberblick über diese Theorien zu geben, besonders da nach der ersten die Bildung von Stickstoff-Verbindungen ganz ausgeschlossen ist, und,

wie gleich am Anfang erwähnt, sogar das angebliche Fehlen derselben zur Unterstützung der Theorie herangezogen wurde. Während nach der zweiten Hypothese das geringe Vorkommen des Stickstoffs im Erdöle schon auffällig wäre, so müsste dasselbe nach der dritten Hypothese noch um so auffälliger erscheinen, weil wir wissen, dass im Tierkörper sich beträchtliche Mengen Stickstoff-Verbindungen befinden. Doch hat auch diese Frage, wie die folgenden Darlegungen zeigen werden, ihre vollkommene Erklärung gefunden.

Gegen die erste Hypothese über die Bildung des Erdöls sind so viele Bedenken erhoben worden, dass sie wohl jetzt die wenigsten Anhänger zählt. Sie fand in Mendelejew ihren bedeutendsten Vertreter, neben ihm könnten noch erwähnt werden: Alex. von Humboldt, Byasson, Berthelot, Ross.

Um die Art und Weise zu zeigen, wie nach dieser Hypothese die Bildung des Erdöls erklärt wird, möchte ich einige Beispiele kurz anführen.

Mendelejew<sup>1)</sup> nimmt in seiner 1877 aufgestellten Emanationshypothese an, dass durch Risse und Spalten der Erde Wasserdampf zum glühenden Kohlenstoffeisen des Erdinnern gedrungen sei, sich etwa nach untenstehender Gleichung umsetzte, und dass dann die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe sich in oberen, kälteren Zonen verdichteten, z. B.

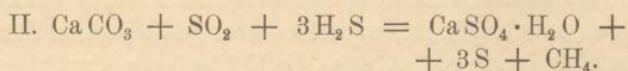
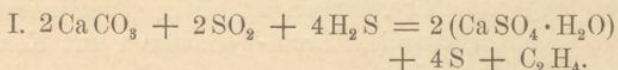


Ogleich diese Theorie in chemischer Hinsicht richtig sein könnte und vielleicht auch den Zusammenhang von Erdölbildung mit Gebirgsbildung, sowie das Vorkommen des Erdöls in Schichten, weit unter solchen, die organische Reste enthalten, zu erklären vermag, so vermag sie doch für so viele Thatsachen keine

1) Sitzungen d. russ. chem. Ges. 13./25. Jan. 1877; Ber. X. 229; Revue scient. 1877. 409.

Erklärung zu geben, dass sie zur Zeit nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Vor allem kann man sich nicht vorstellen, wie der Wasserdampf zum glühenden Kern der Erde gelangen sollte, da er ja, wie Zaloziecki bemerkt, nur so weit nach dem Innern der Erde durch Spalten und Risse vordringen kann, wie die Erdkruste hart und spröde ist; ein weiteres Vordringen durch die durch Hitze erweichten Zonen ist undenkbar. Besonders aber bietet diese Hypothese keine Erklärung für das Vorkommen des Stickstoffs im Erdöl und in den Begleitgasen.

Nach einer anderen Theorie, von O. C. D. Ross<sup>1)</sup> aufgestellt, sollen etwa folgende Gleichungen die Bildung des Erdöls erklären:



welche Bildung immer noch fort dauere. Nach dieser Theorie wäre auch das häufige Vorkommen von mit Bitumen und Erdöl getränktem Kalkstein leicht erklärlich. Sie hat aber im Uebrigen so wenig Boden in den thatsächlichen Verhältnissen, insbesondere den grossen Massen nebenbei entstehenden Schwefels und der in Wirkung tretenden Agentien, dass sie eigentlich niemals in ernstliche Erwägung gezogen wurde.

Es sind noch verschiedene Hypothesen, durch welche die Bildung des Erdöls auf anorganische Vorgänge zurückgeführt wird, aufgestellt worden. Die angeführten Beispiele dürften jedoch die wichtigsten Annahmen genügend kennzeichnen. Die Unmöglichkeit des Eindringens des Wassers in die inneren feuerflüssigen Schichten der Erde, die Unmöglichkeit

1) Chem.-Zeitung 1891. 1260. Chem. Ctrbl. 1892. 100. Chem. News 1891. 164, 191.

ferner der Erklärung der Anwesenheit stickstoffhaltiger Verbindungen, auch der fehlende Zusammenhang zwischen vulkanischen Bildungen einerseits und Petroleum-Vorkommen andererseits sind die wesentlichsten Einwände gegen die Annahme der Bildung des Erdöls auf anorganischem Wege.

Was die zweite Hypothese, wonach das Erdöl aus vegetabilischen Resten sich gebildet haben soll, anbelangt, so entspricht sie ebensowenig den tatsächlichen Verhältnissen, und sie ist insbesondere durch die chemischen und geologischen Untersuchungen von Engler und von Höfer widerlegt worden.

Gegen die Annahme der Bildung des Erdöls aus Steinkohlen speziell ist vor allem einzuwenden, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, einen genetischen Zusammenhang zwischen Erdöl-Vorkommen und Kohlenlager nachzuweisen; dass aber eine Theorie vollkommen unzulässig ist, sobald es vom geologischen Standpunkte bewiesen ist, dass die Kohlenlager, durch deren Destillation sich das Petroleum gebildet haben soll, gar nicht vorhanden sind, ist ohne weiteres klar.

Auch machte Engler schon früher darauf aufmerksam, dass gerade bei Annahme der Entstehung des Erdöls aus vegetabilischen Materialien das geringe Vorkommen des Stickstoffs oder gar das angebliche Fehlen desselben im Erdöl ebensowenig erklärt wird als durch die animalische Theorie. Ist es doch bekannt, dass der grösste Teil unserer Stickstoff-Verbindungen, sofern es nicht salpetersaure Salze sind, gerade durch Destillation von Steinkohlen in Form von Ammoniak, Pyridinbasen, Pyrolen etc. erhalten werden.

Zu den Anhängern dieser vegetabilischen Theorie gehören u. A.: Dumas, Krämer, Rose, Walter, v. Hochstetter.

Gregory und von Hochstetter<sup>1)</sup> nehmen

1) J. d. K. K. geol. R. 1865. 15. 206.

als Destillationsrückstand Anthracit an. Letzterer erklärt das Vorkommen des galizischen Erdöls durch eine unter den Karpathen sich hinziehende Kohlen-  
schichte.

Walter nimmt als Ausgangsmaterial Braunkohle, weil die Destillationsprodukte derselben eine viel grössere Aehnlichkeit mit Erdöl besitzen als die der Steinkohle. Er geht dabei von der unrichtigen Voraussetzung aus, dass die Braunkohle bei der trockenen Destillation vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe liefere, die Steinkohle aber aromatische. Dies ist nun aber nicht richtig, denn neuere Untersuchungen haben unzweideutig dargethan, dass auch die Steinkohle vorwiegend fette Kohlenwasserstoffe liefert, wenn man sie bei niedrigen Temperaturen destilliert, während man anderseits aus Braunkohle ebensogut wie aus Steinkohle aromatische Theere erhält, wenn man den Schweelprozess bei hoher Temperatur vor sich gehen lässt.

Als einen weiteren Beleg für die Bildung des Erdöls aus vegetabilischen Resten führte Berthelot<sup>1)</sup> den Versuch ins Feld, wonach beim Erhitzen von Steinkohle mit Jodwasserstoff während 10 bis 12 Stunden bei 275° C. im geschlossenen Rohre eine dem Erdöl ähnliche Flüssigkeit und zwar bis 60% der Steinkohle erhalten wurde.

Als eines der wichtigsten Argumente für die vegetabilische Hypothese ist das Vorkommen des Erdöls in Wombridge, England, anzusehen. Es fliesst dort scheinbar direkt aus den Steinkohlenschichten aus. Indessen konnte gerade in diesem Falle speziell gezeigt werden, dass das Erdöl nicht den Kohlen, sondern den die Kohlenschichten durchziehenden Sandsteinschichten entspringt, also durch den Sandstein nur dem Steinkohlenlager zugeführt wird. Ueberhaupt

1) Strippelmann, Ann. ch. ph. 1870. C. 20. p. 390. 530.  
Bull. soc. ch. CXI. p. 282.

kann man das Vorkommen von flüssigen Kohlenwasserstoffen in Kohlenlagern zu den Ausnahmen rechnen, wobei allerdings zugegeben werden mag, dass eine solche ausnahmsweise Bildung von Erdöl aus Steinkohlen nicht als ausgeschlossen gelten muss, da ja immerhin besondere Fälle denkbar sind, in denen ein Destillationsprozess verläuft, der zur Bildung von Kohlenwasserstoffen Veranlassung giebt. Erhebliche Petroleumlager können aber auf diesem Wege nicht gebildet sein.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass überall da, wo das Erdöl auf primärer Lagerstätte sich vorfindet, überhaupt Pflanzenreste fast gar nicht vorkommen, während wir dort fast immer unzweideutige Spuren von Tierresten finden.

Die beste Erklärung für die Bildung des Erdöls giebt die sogenannte animalische Theorie und sie hat auch in den letzten Jahren die meisten Anhänger gefunden. Obleich die Hypothese nicht neu ist und schon vor Jahren bedeutende Forscher zu ihren Anhängern zählte, so fand sie doch eigentlich von allen Seiten erst Anerkennung, nachdem es Engler<sup>1)</sup> gelungen war, tierisches Fett durch Destillation unter Druck in ein dem Erdöl vollkommen ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen umzuwandeln, welches man mit Recht „künstliches Petroleum“ nennen konnte. Es war damit der wichtige Beweis geliefert, dass tierisches Fett unter geeigneten Bedingungen in Erdöl umgewandelt werden kann.

Gegen diese Theorie wurde von vornherein als wichtigstes Argument geltend gemacht, dass in dem künstlichen Petroleum der Stickstoff fehle. Wusste man doch, dass bei der Destillation tierischer Substanzen ölige Destillate erhalten wurden, welche reich an stickstoffhaltigen Basen und ähnlichen Körpern

1) Ber. XXI. 1816.

sind. Neuere Untersuchungen haben nun aber gegenüber jener ersten Annahme des Fehlens des Stickstoffs ergeben, dass fast alle Erdöle Stickstoff, wenn auch oft nur in ganz geringer Menge, enthalten. So fand beispielsweise Peckham<sup>1)</sup> in einem Californischen Oele 1% N; Boussingault<sup>2)</sup> im Pechelbronner Oele 1.1%. Feodorowicz hat Ammoniak im Erdöl von Siary (Galizien) nachgewiesen; Zaloziecki<sup>3)</sup> kürzlich pyridinartige Basen in einem galizischen Oel, sowie Bandrowski<sup>4)</sup> alkalöidartige Basen. Ausserdem liegen Stickstoff-Bestimmungen in Erdölen noch in grosser Zahl vor; so von George Beilby<sup>5)</sup>, Deville<sup>6)</sup>, Radoszewski<sup>7)</sup>, Krämer<sup>8)</sup>, Markownikoff<sup>9)</sup>, Fraas<sup>10)</sup>, Weller<sup>11)</sup> u. A. Auffallend blieb es aber, dass man in keinem Falle einen Gehalt an Stickstoff-Verbindungen fand, wie er dem Gehalt der Tierkörper an Stickstoff entsprechen würde.

Aus diesem Grunde kann nicht angenommen werden, dass das Erdöl unmittelbar aus den Tierresten gebildet wurde, vielmehr muss die Zersetzung einen besonderen Verlauf genommen haben, bei dem der Stickstoff teilweise oder ganz in Verlust geriet. Engler<sup>12)</sup> macht dafür die folgende Annahme.

Bekanntlich besteht die tierische Substanz in der Hauptsache aus zwei Teilen mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften: aus dem sehr beständigen Fett

- 1) Report on the prod. techn. and uses of petrol. etc. 53.
- 2) Compt. rend. 96. 1454.
- 3) Monatsh. f. Chem. 13.
- 4) Monatsh. f. Chem. 1887. VIII. 224.
- 5) Dingl. 280. 275; Journ. Soc. Ch. Ind. 1891. 120.
- 6) Compt. rend. 66. 442: 68, 485; 69, 1007.
- 7) Monatsh. f. Ch. 87. 224.
- 8) Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1885. 291.
- 9) Ber. 16. 1874.
- 10) Peckham, Rep. on the Prad. 54; Nawratil, Dingl. 246. 243.
- 11) Ber. XX, 2097; Wagner, J. 1887, 67.
- 12) Ber. XXI. 1824. Chem. Ind. Jahrg. 1895.

und den der Fäulnis und Zersetzung leicht unterliegenden Proteinstoffen.

Dafür, dass wir das Fett zu den beständigsten organischen Verbindungen rechnen dürfen, sprechen eine Reihe von Wahrnehmungen.

Wetherill<sup>1)</sup> wies vor allem nach, dass das in Gräbern aufgefundene sogenannte „Adipocire“ oder Leichenwachs, welches bis zu 97—98% Fettsäuren enthält, weiter nichts ist als der Fettrest der in Verwesung übergegangenen Leichen, indem er insbesondere zeigte, dass auch bei der künstlich herbeigeführten Fäulnis von fetthaltiger Muskelsubstanz gerade die letztere rasch zerstört wird und verschwindet, während das Fett zurückbleibt. In der mit Aether extrahierten Substanz der fossilen Knochen des *Bison Americanus* hat er bis 86.3% Fettsäuren gefunden.

Kurz, viele Beispiele zeigen, dass die Zersetzung der Tiersubstanz durch Fäulnis und Verwesung in zwei Stadien verläuft, indem immer zuerst die stickstoffhaltigen Teile zerstört werden. Nehmen wir nun nach Engler an, dass bei den angehäuften Tierleichen der Vorwelt die Zersetzung auch in zwei Stadien verlief, indem die stickstoffhaltige Substanz zuerst zerstört wurde und entweder ganz oder zum grössten Teil verschwand, so haben wir damit eine Erklärung für das geringe Vorkommen des Stickstoffs im Erdöl. Engler macht besonders auch noch auf den Befund Zaloziecki's aufmerksam, wonach der Stickstoff des Erdöls teilweise wenigstens in Form von Pyridinbasen sich vorfindet und folgert daraus, dass da wohl diese Form der Stickstoff-Verbindungen nicht auf organischem Wege entstanden sein können, auch damit zugleich die ganze unorganische Hypothese ausgeschlossen ist. Pyridinkörper sind bis jetzt vorwiegend als Produkte der Zersetzung tierischer Stoffe nach-

1) Jahrb. f. Chem. 1855. 517. Journ. f. prakt. Chem. 86. 62.

gewiesen worden und ihre Anwesenheit im Erdöl bildet somit eine besondere Stütze für die Bildung des Erdöls aus tierischen Resten. Auch stimmt es mit dieser Theorie überein, dass öfters in Begleitgasen des Erdöls erhebliche Mengen von Stickstoff vorhanden sind. So z. B. fand Höfer 23.41 % Stickstoff in dem Oelgas von East Liberty und 27.87 % Stickstoff in dem von Grapeville. Carnegie hat in den Gasquellen von Pittsburg Ammoncarbonatkrystalle wahrgenommen, und Schmidt fand in den Gasen von Baku 8.9 % Stickstoff; Engler in denen von Pechelbronn 17.2 % Stickstoff; in pennsylvanischen Gasen wurden 4—7 % Stickstoff gefunden. Immerhin jedoch müssen so hohe Gehalte der Erdölgase an Stickstoff zu den Ausnahmen gerechnet werden.

Es kann nicht die Aufgabe dieser Arbeit sein, alle Gründe, welche namentlich auch von geologischer Seite für die animalische Hypothese in neuerer Zeit beigebracht worden sind, aufzuführen, vielmehr war es nur meine Absicht, die chemische Seite der Vorgänge der Erdölbildung zu erörtern, um daran die Versuche anzuknüpfen, welche ich selbst in der Richtung des Nachweises von stickstoffhaltiger Substanz und speziell pyridinartiger Basen angestellt habe. Der folgende Teil dieser Abhandlung soll von diesen Versuchen handeln.

## Experimenteller Teil.

### Nachweis stickstoffhaltiger Basen im Elsässer Erdöl.

Als Material zur Nachweisung pyridinartiger und anderer stickstoffhaltiger Verbindungen diente eine sogenannte Abfallsäure, welche bei der Behandlung des Petroleums behufs Reinigung mit Schwefelsäure als Abfallprodukt entsteht. Dieselbe entstammte speziell der Raffinerie in Godramstein (Rheinpfalz), woselbst Rohöl aus Walburg i. Els., unweit Pechelbronn gelegen, verarbeitet wird.

Zur Abscheidung der in der Abfallsäure enthaltenen Basen wurde dieselbe mit dem ungefähr dreibis vierfachen Volumen Wasser verdünnt und mehrere Tage stehen gelassen. Es schied sich dann ein dickes, öliges Pech von dem Wasser ab. Das Wasser, welches die eventuell vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze enthalten müsste, wurde abgehoben und teilweise mit Kalk neutralisiert. Nach dem Absitzen des Gypses wurde die klare Lösung abgeschöpft und mit Natronlauge neutralisiert. Der Neutralisationspunkt war deutlich zu erkennen durch einen Farbumschlag von rötlich braun ins grünliche, sowie an dem Auftreten eines stechenden Geruchs, welcher die Zersetzung organischer Basen anzeigte. Durch diese Lösung wurde nun ein kräftiger Dampfstrom geleitet. Es gingen hellgelb gefärbte Oeltropfen über, welches

Oel mittelst festem Natronhydrat vom Wasser getrennt und mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Oel, um es von etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffen zu trennen, in Salzsäure gelöst und mit strömendem Wasserdampf gereinigt. Es gingen dann Oeltropfen über, welche in Salzsäure vollkommen unlöslich waren. Nachdem alle in Salzsäure unlöslichen Teile vertrieben waren, wurde der Kolbeninhalt mit Natronlauge übersättigt und wieder einem kräftigen Dampfströme unterworfen. Es gingen jetzt die reinen Basen über. Sie wurden mit Natron vom Wasser getrennt und in Aether aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Aethers stellten sie ein gelbes, sehr bald rötlich werdendes Oel dar von stechendem, pyridinartigem Geruch. Das Oel löste sich leicht in Säuren. Die grünlich gefärbte Lösung der Basen in Salzsäure gab mit  $\text{AuCl}_3$  einen rein gelben, mit  $\text{HgCl}_2$  einen weissen Niederschlag.  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{KJ}$  erzeugte einen gelben, schmierigen Niederschlag. Das Platindoppelsalz fällt beim Zusatz von Platinchlorid sofort als gelbroter Krystallbrei aus. Ich versuchte dasselbe umzukrystallisieren; doch war es in der Kälte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und schon beim gelinden Erwärmen zersetzte es sich, indem ein dunkelgelber, schmieriger Niederschlag gebildet wurde. Ich musste mich deshalb mit einer Platinbestimmung des nicht umkrystallisierten Doppelsalzes begnügen. Der Krystallbrei wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

0.3674 g des Doppelsalzes gaben 0.0816 g Platin  
= 22.21 % Pt.

Das Doppelsalz fing bei  $95^\circ$  an zu schmelzen unter teilweiser Zersetzung.

Das Oel fing erst bei  $250^\circ \text{C.}$  an zu sieden und ging innerhalb etwa  $40^\circ$  über.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.2345 g Substanz gaben 0.7012 g CO<sub>2</sub> und 0.2129 g H<sub>2</sub>O, entsprechend

81.55 % C und 10.09 % H.

II. 0.3254 g Substanz gaben 0.9727 g CO<sub>2</sub> und 0.2926 g H<sub>2</sub>O, entsprechend

81.52 % C und 9.99 % H.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab 7.92 %.

Die Annahme, dass irgend eine reine Base vorliege, wäre unberechtigt; doch kann man gewissermassen mit Bestimmtheit sagen, dass ein Gemisch in sehr weiten Grenzen nicht vorhanden sein wird, da ja, wie angeführt, das Oel innerhalb 40° destilliert. Dass das Pyridin selbst und seine niedrigen Homologen nicht darin enthalten sind, geht schon aus dem hohen Siedepunkte hervor. Wegen der geringen Quantität der vorliegenden Basen war es mir leider unmöglich, irgend eine derselben in vollkommen reinem Zustande, etwa durch fraktionierte Krystallisation der Salze, zu isolieren. Ein Pyridinderivat von der Formel C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N würde folgende Zusammensetzung haben:

C = 80.98 %

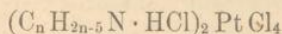
H = 10.42 %

N = 8.58 %

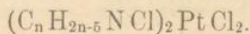
Das Platin-Doppelsalz davon von der Formel (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> müsste dann 26.39 % Pt enthalten. Es würde diese Verbindung zu der allgemeinen Klasse (C<sub>n</sub>H<sub>2n-5</sub>N · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gehören. Die erhaltenen Resultate stimmen allerdings mit dieser Verbindung nicht gut überein; dies war aber auch gar nicht zu erwarten, denn wie erwähnt, liegt in dem dargestellten Produkt zweifellos ein Basengemisch vor.

Zaloziecki hat aus dem Säuretheer eines galizischen Erdöls pyridinartige Basen isoliert, wovon er ein Platindoppelsalz herstellte, welches Doppelsalz sich beim Erwärmen der Lösung zersetzte. Das Zersetzungsprodukt krystallisierte aus dem Filtrat gut

aus und er folgerte auf Grund der Anderson'schen Reaktion und den ausgeführten Analysen, dass ein Coridinplatosodoppelsalz vorlag. Nach der Anderson'schen Reaktion zersetzen sich hydrierte Pyridin-Platindoppelsalze von der allgemeinen Formel



unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure zu Platosverbindungen von der Formel



Gerade wegen der konstatierten leichten Zersetzbarkeit des Platindoppelsalzes halte ich es deshalb für höchst wahrscheinlich, dass man es in den isolierten, dem Elsässer Erdöl entstammenden Basen ebenfalls mit hydrierten Pyridinderivaten zu thun hat. Die Hauptsache bleibt, dass es nach der angegebenen Methode gelingt, stickstoffhaltige Basen in dem Erdöl nachzuweisen.

Pyridinderivate, normale wie hydrierte, sind Zersetzungsprodukte der Tiersubstanz und es sind viele von ihnen bei Fäulnisprozessen des Tierkadavers beobachtet worden. Als Stütze für die Theorie der Bildung des Erdöls aus animalischen Resten ist deshalb der von mir geführte Nachweis jener stickstoffhaltigen, höchst wahrscheinlich pyridinartigen Basen immerhin von einiger Bedeutung.

## Ueber die Destillationsprodukte eines bituminösen Schiefers aus Texas.

Ehe zur Besprechung der Destillationsprodukte des bituminösen Schiefers von Texas übergegangen wird, sei es mir gestattet, die Entstehungsweise und Eigenschaften der bituminösen Schiefer im allgemeinen kurz anzuführen.

Wir kennen bituminöse Schiefer, welche nur pflanzlichen Ursprungs sind, solche, bei deren Bildung sowohl pflanzliche als auch tierische Materialien mitgewirkt haben und schliesslich die eigentlichen bituminösen Schiefer, deren Bitumen tierischen Ursprungs allein ist. Während die Brandschiefer ihre kohligen Substanzen den fein verteilten Pflanzenstoffen, die bituminösen Brandschiefer den animalischen und vegetabilischen Resten zugleich verdanken, erhielten die eigentlichen bituminösen Schiefer ihr Bitumen bei der Ablagerung von tierischen Organismen aus thonigen oder kalkigen Gewässern. Bei der trockenen Destillation der Brandschiefer werden durch Zersetzung der kohligen Substanzen ölige Kohlenwasserstoffe gebildet, welche ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach den Produkten der trockenen Destillation der bituminösen Schiefer sehr ähnlich sind. Bei einer solchen Behandlung der eigentlichen bituminösen Schiefer werden hingegen die schon vorhandenen Kohlenwasserstoffe einfach unter teilweiser Zersetzung ausgetrieben. Obgleich nun die trockene Destillation der verschiedenen Schieferarten lediglich dieselben

Produkte liefert, und daher eine Untersuchung der Destillationsprodukte schwerlich den Ursprung des Schiefers erklären kann, so haben wir andere Mittel, welche uns einen Aufschluss über die Entstehung eines bituminösen Schiefers geben. War nämlich das, beim Erhitzen des Schiefers entstehende Oel infolge Zersetzung vegetabilischer Substanzen gebildet, so könnten durch eine Extraktion des Schiefers keine Kohlenwasserstoffe gebildet werden. War es dagegen einfach vom Schiefer absorbiert gewesen oder entstand es durch Zersetzung von schon vorhandenem freien Bitumen, so müssten sich durch geeignete Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe extrahieren lassen. Auch müsste man durch Behandeln des Schiefers mit Säuren, in welchen die mineralischen Bestandteile löslich wären, das Bitumen gewinnen können.

Ueber die Entstehungsweise dieses bituminösen Schiefers aus Texas, dessen Destillationsprodukte ich untersucht habe, kann wohl kein Zweifel herrschen. Wie später gezeigt wird, lässt sich das Bitumen vollständig extrahieren, auch das sehr häufige Vorkommen von wohlerhaltenen Muscheln, welche mit einer weichen, asphaltartigen Masse gefüllt sind, weist zweifellos auf den animalischen Ursprung des Schiefers. Es findet sich dieser bituminöse Schiefer in einer Ausdehnung von mehreren Quadratmeilen in Texas. Er besteht zum grössten Teil aus Kalkstein mit Bitumen getränkt und ist im ganzen sehr hart und brüchig. Das Gestein tritt an manchen Stellen direkt zu Tage und bildet zusammenhängende Felsmassen. Das Lager ist im allgemeinen zwischen 12 und 18 Fuss tief. Das Material wird behufs weiterer Verarbeitung und Verwertung von der Litho-Carbon Rubber Company ausgebeutet, und es geschieht die Gewinnung durch Sprengen des Gesteins mit Dynamit und Zerkleinern desselben in Steinbrechern. Wegen der grossen Massen, in welchen sich das Gestein in Texas findet,

wurden vielfach Versuche gemacht, dasselbe technisch zu verwenden, und es haben diese Versuche, wie es scheint, schliesslich befriedigende Resultate ergeben.

Das 14—15% Bitumen enthaltende Gestein wird direkt zu Strassenpflaster verwendet und giebt als solches gute Resultate.

Die trockene Destillation des Materials ist bei dem Reichtum Amerikas an natürlichem Mineralöl wegen der geringen Ausbeute und des niedrigen Wertes des Destillats nicht gewinnbringend. Eine Verarbeitung, welche einigermaßen sich als lohnend gezeigt hat, ist die Extraktion des Asphalts, welcher dann eine weitere Verwendung findet. Die Litho-Carbon Rubber Company stellt aus der mit Benzin extrahierten asphaltartigen Masse, dem sogenannten Litho-Carbon, von welchem bis zu 20% sich im Gestein findet, die sogenannten Litho-Carbon-Farbstoffe dar. Es haben diese Farbstoffe, welche als Grundmasse Litho-Carbon enthalten, grosse Deckkraft, und es hat sich das Litho-Carbon-Schwarz besonders als Anstrichfarbe für Eisenteile, speziell solcher, welche grosser Hitze ausgesetzt sind, als ausgezeichnet bewährt. Ausser den Farbstoffen wird noch aus dem „Litho-Carbon“ ein zum Mischen mit Farbstoffen sehr brauchbarer Firniss gewonnen. Die Gewinnung desselben geschieht durch Extraktion des „Litho-Carbons“ mit Gasolin, in welchem der Asphalt sich nicht löst. Nach dem Verdampfen des Gasolins erhält man als Rückstand eine ölig-harzige Masse, welche wieder in Benzin oder Terpentinöl gelöst, einen hellgelben, leicht trocknenden Firniss giebt.

### Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung des Bitumen-Gehalts des Gesteins wurde nach zwei Methoden verfahren; in einem Fall wurde die in Salzsäure fast vollständig lösliche Mineralsubstanz (Kalk) gelöst und das Bitumen als Rückstand bestimmt, in einem anderen das Bitumen extrahiert und dessen Gewicht nach Verdampfen des Lösungsmittels festgesetzt.

Beim Behandeln des Schiefers mit Salzsäure lösen sich die mineralischen Bestandteile leicht; es hinterbleibt ein dicker schwarz-brauner Theer, welcher 11% des angewandten Gesteins beträgt. Durch Extraktion mit Aether im Soxhlet'schen Apparat wurde fast genau dasselbe Resultat erhalten, auch das Bitumen selbst zeigte in beiden Fällen die gleiche Beschaffenheit. Eine direkte Bestimmung der Mineralsubstanz durch Veraschung ergab 54.85%, wobei zu berücksichtigen ist, dass  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  übergegangen war und dass deshalb weniger gefunden wurde.

Die trockene Destillation des Rohmaterials ergab 8% Oel vom spez. Gew. 0.9417 (bei 15° C.). Das Oel war ziemlich dünnflüssig und von schwarzbrauner Farbe. Auffällig war der unangenehme, stechende Geruch des Destillats, herrührend wahrscheinlich von dem, wie es sich später gezeigt hat, ganz ausserordentlich hohen Gehalt an Schwefelverbindungen. Es hatten sich auch bei der Destillation grosse Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt. Es konnte diese

Schwefelwasserstoff-Entwicklung einigermaßen dadurch beschränkt werden, dass man die Destillation langsam verlaufen liess. Beim schnellen Anwärmen der Retorte entwickelte sich Schwefelwasserstoff in erheblich grösseren Massen. Das Wasser, welches nach kurzem Stehen sich vom Oele schied, reagierte stark alkalisch.

Um ein Bild von dem Gesamtcharakter des Destillationsproduktes zu erlangen, wurde dies einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei ich mich des von Engler<sup>1)</sup> eingeführten Normalapparates bediente, und die Destillation nach den allgemein üblichen Vorschriften durchführte. Die zur Destillation genommene Menge Rohöl betrug 100 ccm.

Die Resultate waren die folgenden:

Beginn des Siedens: 45° C.

Fraktion	ccm	Spec. Gewicht	Absolut. Gewicht
unter 100°	6.7	0.6731	4.51 g
100—125°	6.0	0.7731	4.64 „
125—150°	7.9	0.7974	6.30 „
150—175°	6.8	0.8338	5.67 „
175—200°	6.8	0.8500	5.78 „
200—225°	6.5	0.8876	5.77 „
225—250°	10.7	0.9205	9.85 „
250—275°	8.8	0.9375	8.25 „
275—300°	9.7	0.9474	9.19 „
300—350°	15.3	0.9484	14.52 „
Rückstand durch Verlust bestimmt.	—	—	19.79 „

Die höher siedenden Teile, von 300° an, waren dickflüssig und rötlich gefärbt und bei wiederholtem Erhitzen traten reichliche Mengen Zersetzungsprodukte auf.

1) Chem.-Zeitung. 1886. 1238.

### Bestimmung des Paraffins.

Der über 300° siedende Teil wurde aus einer Retorte bis zur Bildung von Koks abdestilliert, wobei die zuletzt übergehenden Anteile zu einer im Oele unlöslichen harzartigen Masse erstarrten. Das Harz war von rötlich-gelber Farbe, zäh und klebrig. Die Paraffinbestimmung wurde nach der von Zaloziecki<sup>1)</sup> angegebenen Methode ausgeführt. Nach dieser Vorschrift wurden 10 g des über 300° C. übergegangenen Oeles in 70 ccm Amylalkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol (von 75° Tralles) versetzt und 12 Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen (unter 4° C.). Das auskrystallisierte Paraffin wurde dann abfiltriert und mit einer Mischung von 2 Teilen Amylalkohol und einem Teil Aethylalkohol (70° Tralles) nachgewaschen, das Filter im Extraktionsapparat mit Aether extrahiert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das rückständige Paraffin während zwei Stunden auf 125° erhitzt. Die Paraffinbestimmung ergab dabei 32.6% Paraffin, was auf Rohöl umgerechnet, 6,63% ausmacht.

### Die chemische Natur des Oels.

#### I. Acetylene und Olefine.

Die Kohlenwasserstoffe dieser beiden Reihen waren im vorliegenden Oele ganz besonders reichlich vorhanden. Bei wiederholtem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure löste sich im Durchschnitt etwa die Hälfte des Oels. In den höher siedenden Fraktionen waren die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in grösseren Mengen als in den niedriger siedenden vorhanden.

1) Dingl. polyt. Journ. 1888. 267. 274.

So wurden in der Fraktion 45—85° C 43%, in der Fraktion 85—115° C 40% durch konzentrierte Schwefelsäure gelöst, in den Fraktionen 200—225° C, 225° bis 250° C. dagegen 56.6% bzw. 57.6%. Doch darf die ganze Menge des absorbierten Oeles nicht auf gewöhnliche ungesättigte Kohlenwasserstoffe allein bezogen werden, da ja auch die Benzol-Kohlenwasserstoffe, welche in ziemlicher Menge vorhanden waren, zum Teil durch die konzentrierte Schwefelsäure gelöst sein würden. Brom wirkt zum Teil addierend, beim Erwärmen unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

## II. Gesättigte oder Methan-Kohlenwasserstoffe.

Der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff der normalen Reihe, welcher sich in diesem Oele zur Abscheidung und Reindarstellung eignen würde, war das normale Heptan vom Siedepunkt 98° C. Von den niedriger siedenden Anteilen war nach wiederholtem Schütteln mit Schwefelsäure zu wenig vorhanden als dass man etwa ein normales Pentan oder Hexan hätte isolieren können. Es wurde eine möglichst grosse Menge der Fraktion 88—108° C hergestellt und diese so oft mit konzentrierter und zuletzt mit rauchender Schwefelsäure behandelt, bis sich die Schwefelsäure nicht mehr merklich färbte, und eine Abnahme des Volumens nicht mehr zu bemerken war. Nach Waschen mit Wasser und Natronlauge wurde durch mehrmalige Fraktionierung die Fraktion 98—101° dargesellt. Eine Elementaranalyse hiervon ergab als Resultat:

$$\begin{array}{l} 83.59\% \text{ C} \\ 16.21\% \text{ H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet auf } 84\% \text{ C} \\ \text{C}_7 \text{H}_{16} \quad 16\% \text{ H} \end{array} \right.$$

Eine Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer ergab als Molekulargewicht 101.8 (berechnet 100). Diese Werte stimmen mit den für N-Heptan berechneten genügend überein, und da damit die Anwesenheit eines der niederen Glieder der Paraffinreihe nach-

gewiesen ist, darf man auch auf die Anwesenheit der kohlenstoffreicheren Glieder in den höher siedenden Anteilen der Destillationsprodukte schliessen.

### III. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

In fast allen Erdölen, sowie in den durch trockene Destillation bituminöser Schiefer erhaltenen Oelen sind mehr oder weniger, jedoch meistens im Verhältnis zu der Menge der vorhandenen Fett-Kohlenwasserstoffe sehr kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe vorhanden. Es wurde deshalb auch das vorliegende Oel auf die Anwesenheit solcher untersucht. Durch sorgfältige Fraktionierung unter Benutzung eines Kugelaufsatzes wurden folgende Fraktionen hergestellt:

- 78—82° C. mit Benzol,
- 109—113° C. mit Toluol,
- 135—139° C. mit m- und p-Xylol.

Durch Nitriren und Reduktion der Nitroverbindung war die Anwesenheit dieser Kohlenwasserstoffe durch die für die Amidverbindungen charakteristischen Reaktionen leicht nachzuweisen. Das Anilin war an der beim Versetzen der Lösung desselben mit Chlorkalk auftretenden purpur-violetten Farbe zu erkennen. Das Toluidin, in Schwefelsäure gelöst, gab mit Salpetersäure die charakteristische orange-gelbe Färbung. Die Lösung der Xylidine färbte einen Fichtenholzspahn intensiv gelb. Besonders war das Benzol im Verhältnis zu den anderen genannten Kohlenwasserstoffen reichlich vorhanden. Das Trimethylbenzol konnte nicht nachgewiesen werden.

### IV. Schwefel-Bestimmung.

Schon bei der Destillation machte sich durch den Geruch der Oele an sich, besonders aber auch durch starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein bedeu-

tender Schwefelgehalt bemerkbar. Dieser Befund kann als besonders charakteristisch für dieses Oel bezeichnet werden. Die Schwefel-Bestimmung wurde durch Erhitzen des Oels mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf  $150^{\circ}$  C., wobei die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt wurde, ausgeführt.

0.5160 g Oel gaben 0.2150 g  $\text{BaSO}_4 = 0.0295$  g Schwefel = 5.71 % S.

#### V. Bestimmung des Stickstoffs.

Um das Oel auf basische Bestandteile zu untersuchen, wurde dasselbe mit Schwefelsäure behandelt und der dadurch erhaltene Säuretheer genau so verarbeitet wie derjenige des Erdöls gelegentlich der Untersuchung desselben auf pyridinartige Basen. Nach dem Verdünnen des Theers mit Wasser und längerem Stehen wurde die klare Lösung abgehoben, neutralisiert und einem Dampfströme unterworfen. Die Oeltropfen im Destillat wurden mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers durch Lösen in Salzsäure und Erwärmen von vorhandenen Kohlenwasserstoffen befreit. Darauf übersättigte man den Rückstand mit Natronlauge und trieb die Basen im Dampfströme über. Die jetzt erhaltenen Oeltropfen waren in Salzsäure leicht löslich, waren also ohne Zweifel stickstoffhaltige Basen; auch erinnerte der Geruch sehr an Pyridinverbindungen; ferner gab die salzsaure Lösung mit Platinchlorid einen schmutziggelben, schmierigen Niederschlag. Doch waren leider so kleine Mengen der Basen erhalten worden, dass eine genaue Charakterisierung unmöglich war.

Es steht aber jedenfalls so viel fest, dass in dem untersuchten Bitumen Stickstoff enthalten ist, und zwar ebenfalls in Form von basischen Verbindungen.

## Untersuchung über den Gehalt von Fisch- und Muscheltheer an Stickstoff-Verbindungen.

Ogleich Engler schon früher<sup>1)</sup> konstatiert hat, dass der durch direkte Destillation aus Fischen und Muscheln erhaltene Theer reich an stickstoffhaltigen Basen ist, war es für mich doch von grossem Interesse, die Natur der in jenen Theeren enthaltenen stickstoffhaltigen Stoffe etwas näher zu studieren. Hierzu lagen die folgenden beiden Materialien vor.

### I. Muscheltheer.

Derselbe war auf Veranlassung Herrn Prof. Engler's von Hrn. Dr. Max Albrecht in Hamburg durch trockene Destillation von ca. 4000 Stück entschalter Muscheln (Kieler Pfahlmuscheln) gewonnen. Nach längerem Digerieren mit kochendem Wasser öffneten sich die Schalen und die Tiere konnten (nach Ablassen des Wassers) leicht entnommen werden. Von diesen noch feuchten Tieren kamen 23.5 kg zur Destillation. Dieselbe wurde unter einem Drucke von 9—10 Atmosphären ausgeführt. Anfangs destillierte nur Wasser mit starkem ammoniakalischem Geruch. Es wurde folgende Ausbeute erhalten:

18.922 kg	=	80.52 %	Wasser mit Ammoniak (spez. Gewicht 1.02—2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° B°)
0.583 kg	=	2.48 %	Theer (spez. Gew. 0.9425)
1.610 kg	=	6.85 %	Koks
2.385 kg	=	10.15 %	Gase
Sa. 23.50 kg	=	100.00 %	

1) Siehe Inaug.-Diss. von L. Singer, Zürich 1893, S. 32.

Der Theer selbst bildete ein dunkel gefärbtes, dünnflüssiges Oel von stark pyridinartigem Geruch. Nach Schluss einer fraktionierten Destillation war in der erkalteten Retorte noch deutlich Ammoniakgeruch bemerkbar.

Eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Theeres ergab folgendes Resultat:

0.2160 g gaben bei 760 mm Barometerstand und 16.5° C. 15.5 ccm Stickstoff = 8.34% N.

Um die basischen Bestandteile dieses Theeres zu isolieren, wurde derselbe wiederholt mit verdünnter, schliesslich mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Doch waren dadurch noch nicht alle stickstoffhaltigen Bestandteile entfernt, denn eine Stickstoff-Bestimmung des mit Schwefelsäure behandelten Theerrückstandes ergab noch einen erheblichen Gehalt an Stickstoff, wie folgendes Resultat der Bestimmung zeigt.

0.1845 g Theer gaben bei 759 mm Barometerstand und 15° C. 6 ccm Stickstoff = 3.80% N.

Um die freien Basen aus der beim Schütteln des Theeres mit Schwefelsäure entstehenden Lösung zu isolieren, wurde mit Natronlauge neutralisiert und das abgeschiedene Oel mit Dampf abgetrieben. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, nach dem Verdampfen des Aethers in Salzsäure gelöst, worauf man die nicht basischen Bestandteile im Dampfströme vertrieb. Nach Wechselung der Vorlage wurde die Lösung stark alkalisch gemacht und jetzt die reinen Basen gewonnen. Auf diese Weise konnten 6.1% vom angewandten Muscheltheer an basischen Verbindungen isoliert werden. Das Oel war in Wasser etwas löslich, leicht löslich in Salzsäure. Zuerst gelb, schlug die Farbe schon nach einigen Tagen in's rote über. Der Geruch war vollkommen ähnlich dem der Pyridin-Verbindungen. Bei der fraktionierten Destil-

lation, welche mit Kugelaufsatz vorgenommen wurde, gingen bis  $140^{\circ}$  nur wenige Tropfen über. Ueberhaupt konnte an eine genaue Trennung durch fraktionierte Destillation bei der geringen Menge vorliegenden Materials und der Schwierigkeit der Trennung der Pyridinbasen, die nur durchzuführen ist, wenn grosse Mengen davon zur Verfügung stehen, nicht gedacht werden. Die Reindarstellung der einzelnen Basen gelingt überhaupt nur, wenn man nach wiederholter fraktionierter Destillation die Quecksilberdoppelsalze herstellt und diese durch eine sehr schwierig durchzuführende fraktionierte Krystallisation trennt. Aus den in weiter unten angegebenen Temperaturintervallen dargestellten Fraktionen versuchte ich, einigermassen reine Basen mittelst der Platin- und Quecksilberdoppelsalze darzustellen, doch gelang es mir in keinem Falle, zur Analyse brauchbare Produkte zu gewinnen. Platinchlorid erzeugte in den salzsauren Lösungen der Basen einen mehr oder weniger schmierigen Niederschlag, welcher sich äusserst leicht bei der Erwärmung zersetzte, und von den Quecksilber-Verbindungen wurden keine so grossen Mengen erhalten, wie sie für die fraktionierte Krystallisation nötig gewesen wären. Ich musste mich deshalb mit einer einfachen Stickstoff-Bestimmung der Fraktionen begnügen. Bis zu  $140^{\circ}$  C., bis zu welcher Temperaturgrenze Pyridin und Pikolin siedend, gingen nur wenige Tropfen über. Sie waren wasserhell und von einem dem Pyridin vollkommen ähnlichen Geruche. Von  $180^{\circ}$  C. an waren die Fraktionen reichlicher vorhanden. Mit steigender Temperatur wurde die Farbe immer dunkler und ging schliesslich in rot über. Bei  $300^{\circ}$  C. trat so starke Zersetzung ein, dass die Destillation unterbrochen werden musste.

Im folgenden sind die Resultate der Stickstoff-Bestimmung der einzelnen Fraktionen angegeben.

Fraktion 140°—180° C.

0.4515 g gaben bei 751 mm Barometerstand und 16° C. 48 ccm Stickstoff = 12.11 % N.

Fraktion 180°—200° C.

0.2735 g gaben bei 759 mm Barometerstand und 12.5° C. 26.8 ccm Stickstoff = 11.59 % N.

Fraktion 200°—250° C.

0.2440 g gaben bei 764 mm Barometerstand und 17° C. 24.3 ccm Stickstoff = 11.77 % N.

Fraktion 250°—300° C.

0.2407 g gaben bei 765 mm Barometerstand und 18° C. 24.4 ccm Stickstoff = 11.78 % N.

## II. Fischtheer.

Derselbe war auf Veranlassung des Herrn Professor Engler von Herrn Dr. Max Albrecht in Hamburg durch trockene Destillation von getrockneten Fischen gewonnen. Der zur Destillation angewandte Fisch heisst „Hyse“ und ist eine geringere Art Dorsch, der aus dem nördlichen Norwegen kommt, wo er behufs Konservierung an der Luft getrocknet wird. Derselbe, ohne Kopf stark ein Fuss lang, wurde in kleinere Stücke zerschnitten und zur Destillation gebracht. Die Destillation wurde unter einem Drucke von 9—10 Atm. ausgeführt. Es trat bei derselben wie bei der Druckdestillation der Muscheln sehr starker Ammoniakgeruch auf. Es resultierten bei der Destillation:

6.280 kg = 44.86 % Wasser (spez. Gew.  
1.09—12° B.

1.400 kg = 10.00 % Theer (spez. Gew.  
1.015 Bé.

3.860 kg = 25.43 % Koks

2.760 kg = 19.71 % Gase

Sa. 14.000 kg = 100.00 %.

Das Wasser, welches mittelst Scheidetrichter vom Theer getrennt wurde, roch stark nach Ammoniak und besass ausserdem noch einen sehr unangenehmen Geruch. Eine Analyse desselben ergab:

12.92 % Ammoniak  
0.19 % Schwefel  
11.71 % Kohlensäure.

Der Theer selbst war dem Muscheltheer sehr ähnlich und stellte ein dünnflüssiges, dunkel gefärbtes Oel dar, von ebenfalls stark pyridinartigem Geruche. Die basischen Bestandteile wurden dem Theere, genau wie bei dem Muscheltheere, durch Schwefelsäure entzogen. Es wurden dabei 5 % des Theeres an basischen Verbindungen erhalten, aber auch hier liess sich der gesamte Stickstoff dem Theere durch Schwefelsäure nicht entziehen. Eine Stickstoff-Bestimmung des ungereinigten Theeres ergab:

0.4590 g gaben bei 754 mm Barometerstand und 17° C. 35.6 ccm Stickstoff = 8.92 % N.

Nach der Behandlung des Theeres mit Schwefelsäure ergab eine Stickstoff-Bestimmung folgendes Resultat.

0.6655 g gaben bei 761 mm Barometerstand und 15° C. 14 ccm Stickstoff = 2.45 % N.

Da ich so wenig von den Basen zur Verfügung hatte, konnte eine fraktionierte Destillation nicht ausgeführt werden. Ebenso wenig gelang es hier, zur Analyse brauchbare Platindoppelsalze herzustellen. Es blieb also nichts übrig, als eine einfache Stickstoff-Bestimmung des Basengemisches auszuführen, welche Bestimmung folgendes Resultat ergab:

0.3570 g gaben bei 761 mm Barometerstand und 16° C. 28.8 ccm Stickstoff = 9.42 % N.

Aus den Stickstoff-Bestimmungen dieser basischen Bestandteile des Muschel- und Fischtheeres allein lässt sich natürlich näheres über die Art derselben nicht entnehmen, doch kann man wegen den mit

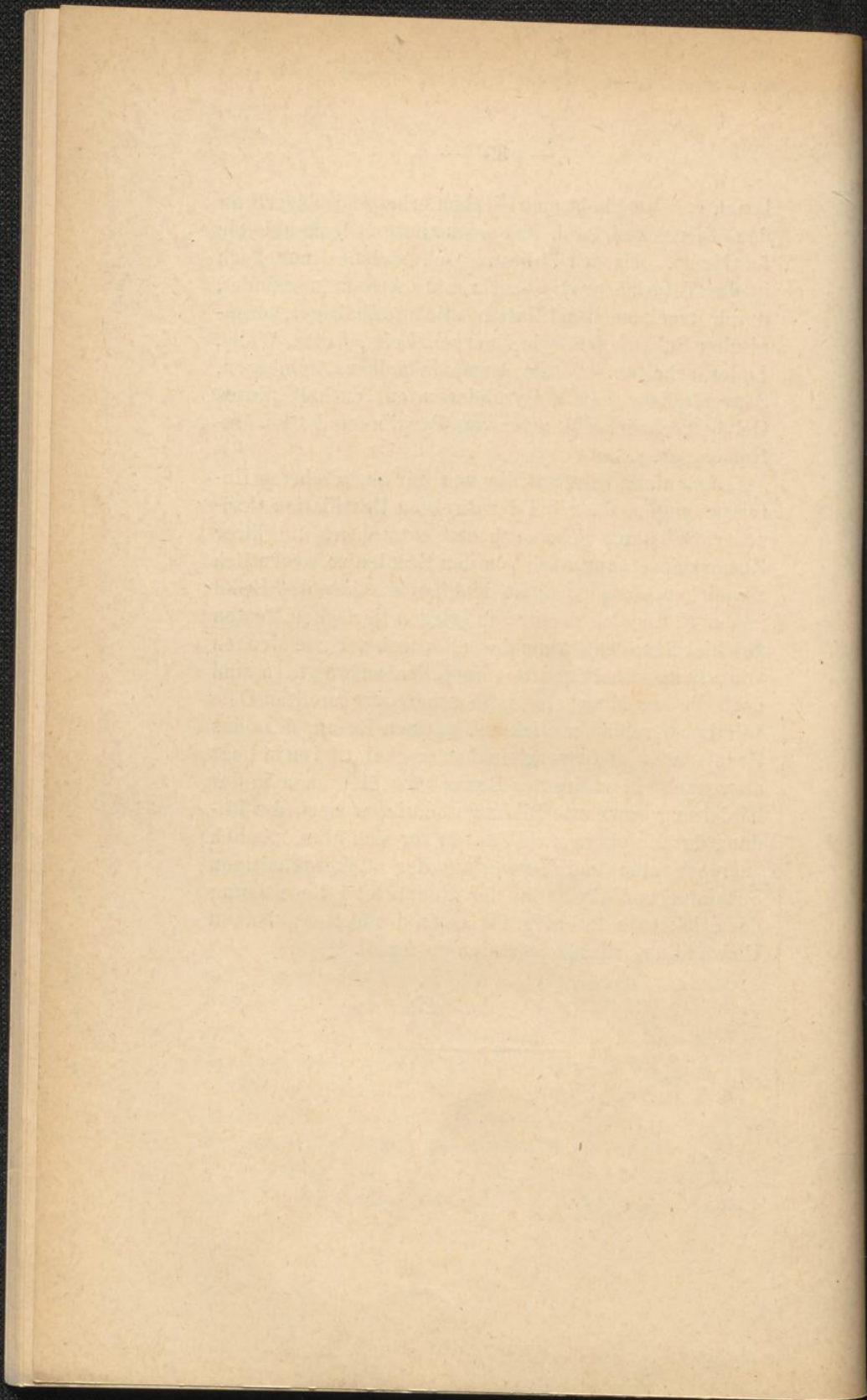
Pyridinbasen übereinstimmenden Reaktionen mit ziemlicher Bestimmtheit schliessen, dass auch hier wohl Pyridinbasen vorliegen. Es wurde ja schon erwähnt, dass die vollständige Trennung der Pyridinbasen durch fraktionierte Destillation kaum auszuführen ist. Es war auch nicht zu erwarten, dass die Stickstoff-Bestimmungen der einzelnen Fraktionen des basischen Oeles mit dem Gehalt an Stickstoff der innerhalb der betreffenden Temperaturgrenzen siedenden Pyridin-homologen übereinstimmen würde. Es sollten diese Stickstoff-Bestimmungen nur den Gehalt der verschiedenen Fraktionen an Stickstoff ermitteln. Die erste Fraktion, welche zur Analyse genommen werden konnte, siedete zwischen  $140^{\circ}$ — $180^{\circ}$ . Innerhalb dieser Temperaturgrenzen siedend mehrere der sechs isomeren Lutidine oder Dimethylpyridine. Den Lutidinen entspricht ein Stickstoffgehalt von 13.08 %, während die Stickstoff-Bestimmung dieser Fraktion einen Stickstoffgehalt von 12.11 % aufweist. Es könnten aber auch noch in dieser Fraktion die Collidine enthalten sein, von denen fünf zwischen den Temperaturgrenzen von  $158^{\circ}$ — $177^{\circ}$  C. übergehen. Es würde den Collidinen ein Stickstoffgehalt von 11.57 % entsprechen. Der für die Fraktion  $140^{\circ}$ — $180^{\circ}$  C. gefundene Stickstoffgehalt von 12.11 % kann ungefähr als ein Mittel des Stickstoffgehalts der Lutidine und desjenigen der Collidine angesehen werden. Die über  $180^{\circ}$  siedenden Pyridinderivate sind in grosser Anzahl bekannt und da die Siedepunkte der verschiedenen Homologen so nahe an einander liegen, hätte es wohl keinen Zweck, die in den betreffenden Fraktionen möglich vorhandenen Pyridinderivate anzuführen, da dieselben ein fast unentwirrbares Gemisch bilden und wie ersichtlich die Resultate der Analysen der letzten drei Fraktionen fast denselben Gehalt an Stickstoff aufweisen.

In Bezug auf ihren hohen Gehalt an Stickstoff-Verbindungen erinnern diese, durch trockene Destil-

lation von Muscheln und Fischen erhaltene Theere an das ätherische Tieröl, das sogenannte „Oleum animale foetidum“. Es wird dieses Oel, welches nur noch in der Veterinärpraxis beschränkte Anwendung findet, durch trockene Destillation stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, wie Knorpel, Leim, Fette, Wolle, Leder, erhalten. Ausser Ammoniaksalzen, Aminbasen, Säurenitrilen, sowie Pyrolderivaten, enthält dieses Oel beträchtliche Mengen von Pyridin- und Chinolin-Homologen.

Jedenfalls ergeben die von mir ausgeführten Untersuchungen, dass bei der direkten Destillation tierischer Substanz Schweißtheere entstehen, die ihrer Zusammensetzung nach von den Erdölen so wesentlich abweichen, dass es nicht denkbar ist, dass das Erdöl in der Natur sich direkt aus solchen tierischen Resten gebildet hat; denn wenn dasselbe auch geringe Mengen von stickstoffhaltigen Bestandteilen aufweist, so sind doch die aus Muscheln und Fischen dargestellten Oele relativ so reich an stickstoffhaltigen Basen, dass das Erdöl damit nicht vergleichbar erscheint. Darin liegt aber auch ein indirekter Beweis für die schon in der Einleitung erwähnte Bildungstheorie, wonach die Bildung des Erdöls in zwei Phasen vor sich ging, nämlich zuerst Faulen und Verwesung der stickstoffhaltigen Substanz und damit in der Hauptsache Beseitigung des Stickstoffs unter Zurücklassen des Fettes; alsdann Umwandlung dieses letzteren in Erdöl.







N11< 51970957 090

KIT-Bibliothek

