

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Die Bildung des Erdöls**

**Engler, Carl**

**Karlsruhe, 1908**

[urn:nbn:de:bsz:31-277304](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-277304)

# Die Bildung des Erdöls.

Vortrag,

gehalten auf dem III. Internationalen Petroleum-Kongreß  
in Bukarest (1907)

von

C. ENGLER.

Sonderabdruck aus dem 20. Band der Verhand-  
lungen des Naturwissenschaftlichen Vereins.

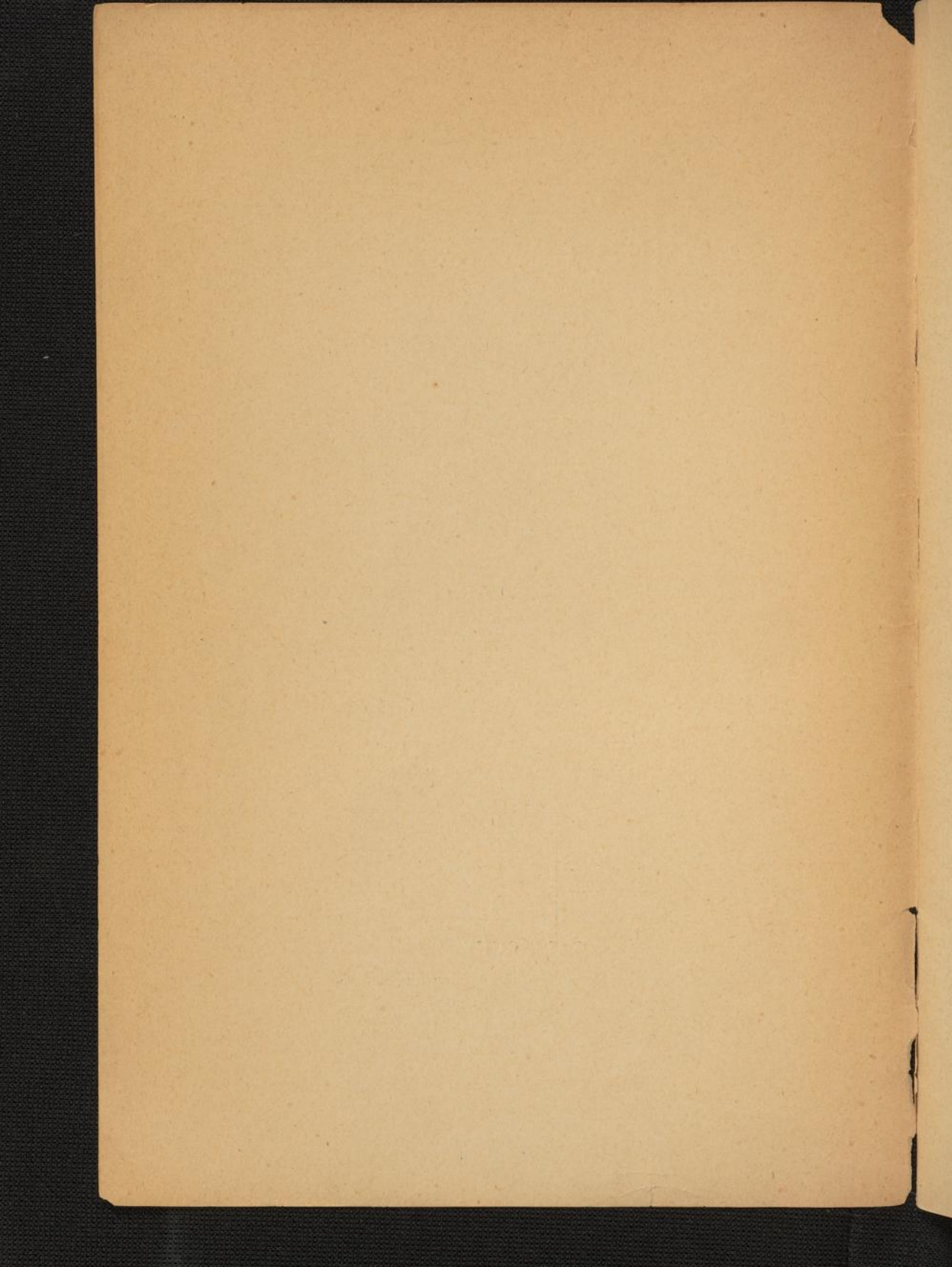
KARLSRUHE

Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei

1908.

59 A

1139



# Die Bildung des Erdöls.

Vortrag,

gehalten auf dem III. Internationalen Petroleum-Kongreß  
in Bukarest (1907)

von

C. ENGLER.

Sonderabdruck aus dem 20. Band der Verhand-  
lungen des Naturwissenschaftlichen Vereins.

KARLSRUHE

Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei

1908.

G 6725 b

597 1139



70

In der seit etwa 20 Jahren lebhaft diskutierten Frage der Entstehung des Erdöls ist in neuester Zeit, insoweit es sich um die Beantwortung der Hauptfrage nach dem Ausgangsmaterial handelt, bis zu einem gewissen Grade eine Klärung eingetreten, die es als gerechtfertigt erscheinen läßt, über den Verlauf des Kampfes der verschiedenen Meinungen und Hypothesen eine Rückschau zu halten und zu zeigen, was dabei erreicht und wie weit man in der Erkenntnis der Erdölgenese vorgeschritten ist.

Zur Orientierung über das, worüber die Geologen und die Chemiker, die sich mit dieser Frage befaßten, gegeneinander, aber auf jeder Seite auch untereinander gestritten haben, seien in der Kürze die Hauptansichten rekapituliert, welche Gegenstand der Diskussion gewesen sind<sup>1</sup>.

Von Anfang an gab es Anhänger der Ansicht, daß das Erdöl kosmischen Ursprungs sei, daß es gewissermaßen aus dem Weltenraum sich verdichtet und auf unserem Planeten niedergeschlagen habe. Sokoloff<sup>2</sup> und Iwan Adaduroff<sup>3</sup> sind die Hauptvertreter dieser Annahme neuerer Zeit, wobei sich der letztere darauf beruft, daß in den Spektren der Kometen, Meteoriten und einer Reihe von Sternen Kohlenwasserstofflinien wahrgenommen worden sind. Mit dieser Annahme ist indessen nicht in Einklang zu bringen das Fehlen des Erdöls in den archaischen Schichten, das Vorkommen des Erdölgases unter gewaltigem Druck, die verschiedenen Kondensationstemperaturen der ein-

<sup>1</sup> Die fehlenden Literaturzitate finden sich ausführlich in meinen Arbeiten »Petroleum« II. 5 und Deutsche Festschrift zum Internat. Petroleum-Kongreß in Bukarest (1907). Beides auch als Sonderausgabe, Berlin Verl. f. Fachlit. 1907.

<sup>2</sup> Ber. d. öst. chem. Ges. 5, 94 (1892).

<sup>3</sup> Naphthe 10, 400 (1902).

zelen Kohlenwasserstoffe des Erdöls u. a. m. Die kosmische Hypothese hat deshalb so viel wie gar keine Anhänger finden können und darf als aufgegeben gelten.

Vielgestaltiger sind die Ideen, welche man sich über den terrestrischen Ursprung, die Bildung des Erdöls in oder auf unserem Planeten, gemacht hat. Dabei sind es zwei prinzipiell einander gegenüberstehende Hypothesen, welche den Gegenstand des Kampfes der letzten zwei Jahrzehnte gebildet haben:

1. die Bildung aus den mineralischen Bestandteilen der Erde ohne oder unter Mitwirkung von Wasser, die sogenannte anorganische Hypothese, und

2. die Bildung aus pflanzlichen oder tierischen Resten, oder auch aus beiden, die organische Hypothese.

### I. Die Bildung des Erdöls auf anorganischem Wege.

Der Vater dieses Gedankens ist, soweit bekannt, Alexander von Humboldt, der schon im Jahre 1804 gelegentlich seiner Wahrnehmung einer Erdölquelle in Südamerika unweit des Auftretens gewaltiger heißer Quellen den Schluß zog, daß das Erdöl ein Produkt der Destillation aus Urgestein immenser Tiefen, also vulkanischen Ursprungs, sei. Ähnliche Ansichten tauchten von da ab wiederholt auf, ohne daß man sich dabei genügend klar machen konnte, welchem chemischen Vorgang das Erdöl sein Dasein verdankt.

Eine bestimmte Erklärung dieses Vorganges hat zuerst Berthelot im Jahre 1866 gegeben mit der Annahme, daß sich durch Einwirkung von Kohlensäure auf freie Alkalimetalle (Kalium, Natrium) bei großer Hitze eine »Acetylsäure« und daraus durch Einwirkung von Wasserdampf Acetylen gebildet habe, woraus dann neben teerigen Produkten das Erdöl entstand. Byasson wies nach, daß durch Einwirkung von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf heißes Eisen erdölartige Kohlenwasserstoffe gebildet werden und führte demgemäß die Bildung des Erdöls auf das Eindringen von Meerwasser zu dem feurigflüssigen Eisenkern des Erdinnern unter Mitreißen von Meerkalk zurück. Schon Kohlensäure und Wasserdampf allein sollen bei so hoher Temperatur geringe Mengen von öligen Kohlenwasserstoffen liefern.

Eine plausiblere Hypothese hat Mendelejeff im Jahre 1877 aufgestellt und durch Versuche gestützt. Er nimmt an, daß das Erdöl durch Einwirkung von Wasser auf heiße Metallkarbide im Erdinnern, besonders Eisenkarbid, entstanden sei, wobei sich Metalloxyde und Kohlenwasserstoffe bilden. Dieselbe Ansicht vertrat gleichzeitig und unabhängig von ihm Cloez, der ebenfalls erdölähnliche Produkte durch Einwirkung von Säuren oder Wasserdampf auf Kohlenstoffeisen (Spiegeleisen) erhielt und daraus auf die Erdölbildung schloß.

Mendelejeffs Hypothese fand sehr viele Anhänger sowohl bei den Geologen, unter denen wohl der Russe Abich der einflußreichste war, als insbesondere auch bei den Chemikern, unter diesen vor allem auch Moissan (der allerdings neben dieser anorganischen auch noch die organische Hypothese in besonderen Fällen gelten lassen wollte), so daß man sagen kann, daß diese Theorie vor etwa 20 Jahren die herrschende war. — In neuester Zeit ist dieselbe durch Charitschkoff durch die Annahme modifiziert worden, daß die Kohlenwasserstoffe sich durch Einwirkung von Salzwasser auf das Eisenkarbid bei gewöhnlicher Temperatur gebildet haben, wodurch der Einwurf zu hoher Temperatur, welche bei der Reaktion von reinem Wasser auf Eisenkarbid vorausgesetzt wird, beseitigt werden konnte.

Die bemerkenswerteste Form hat die anorganische Metallkarbidhypothese durch die Versuche und die daraus abgeleiteten Ansichten von Sabatier und seinen Mitarbeitern, Senderens und Mailhe, angenommen. Die beiden ersteren<sup>1</sup> stellten folgendes fest: 1. Leitet man Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff bei gewöhnlicher oder mäßiger Temperatur über Nickel, so bilden sich neben Aethan flüssige erdölähnliche Nebenprodukte von der Beschaffenheit des pennsylvanischen — in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen bestehenden Erdöls. 2. Die durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Nickel bei 200° entstehenden Kohlenwasserstoffe geben bei weiterer Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel ein dem kaukasischen Erdöl nahekommendes, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes Produkt. 3. Wird das nach 1. dargestellte Produkt nachträglich mit überschüssigem

<sup>1</sup> Compt. Rend. 134, 1185.



Wasserstoff über Nickel oberhalb  $300^{\circ}$  hydriert, so resultiert ein Öl von der Beschaffenheit des galizischen Erdöls, welches dehydrierte Cyklohexane, also ungesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe enthält. 4. Durch Überleiten von Acetylen mit unzureichendem Wasserstoff über Nickel erhält man ein Öl, welches zwischen dem pennsylvanischen und kaukasischen Erdöl steht. Aus diesen Versuchen wird die Annahme abgeleitet, daß das Erdöl in folgender Weise gebildet worden sei: Im Erdinnern entwickelten sich durch Eindringen von Wasser und Zusammenreffen mit den freien Metallen der Alkalien und Erdalkalien, bezw. deren Karbiden, Wasserstoff und Acetylen, welche Gase dann bei ihrem Empordringen durch Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, katalytisch vereinigt und je nach relativen Mengen- und Temperaturverhältnissen zu Erdölen verschiedenen Charakters umgewandelt wurden.

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

## II. Die Hypothese der Bildung des Erdöls aus organischen — pflanzlichen oder tierischen — Resten: „Organische Hypothese.“

Waren die meisten Chemiker bald nach der Begründung der Mendelejeffschen Hypothese geneigt, der Annahme einer Bildung des Erdöls aus anorganischem Material den Vorzug zu geben, so muß anerkannt werden, daß die Geologen mit weit größerer Zähigkeit an der Auffassung der Erdölbildung aus organischem

Material festhielten. Es war dies nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse von der Beschaffenheit und der Bildung unserer Erdschichten nur natürlich. Denn sah sich der Chemiker angesichts der Unmöglichkeit, für die Umwandlung abgestorbener pflanzlicher und tierischer Gesamtorganismen eine einwandfreie Erklärung zu geben, zu der Auffindung anderer Hypothesen, anderer Muttersubstanzen des Erdöls als jene Reste organischen Lebens gedrängt, so wurde der Geologe, je mehr er die Verhältnisse des Auftretens des Erdöls in der Natur verfolgte und in seinen Einzelheiten kennen lernte, zu der Annahme geführt, daß es Reste pflanzlicher und tierischer Gebilde gewesen sein mußten, denen das Erdöl seine Entstehung verdankt. Ganz besonders ist es H. Höfer gewesen, der in jener Zeit, vor jetzt über zwei Jahrzehnten, die organische Hypothese erfolgreich verteidigte und unter Anführung durchschlagender geologischer Gründe für die Richtigkeit derselben eintrat. Dem damaligen Stande unserer Kenntnisse entsprechend sprach er sich für tierischen Ursprung aus.

So waren es in erster Reihe die Ergebnisse geologischer Forschung, welche zu der Annahme führten, daß tierisches Rohmaterial das Substrat für die Bildung des Erdöls abgegeben habe und die mich vor jetzt 20 Jahren vor die Frage stellten, wie denn überhaupt, das heißt durch welche Metamorphosen sich aus Tierleichen Petroleum bilden könne; war es doch für den Chemiker nicht zu verstehen, wie aus der stickstoffreichen Tiersubstanz das nach damaligem Stand unserer Kenntnisse zumeist stickstofffreie oder doch sehr stickstoffarme Erdöl entstanden sein solle, während man andererseits wußte, daß bei der Zersetzung tierischer Stoffe durch Erhitzen stets ein an stickstoffhaltigen organischen Basen reiches Öl erhalten wird, wovon ich mich auch durch Destillation von getrockneten Fischen und Muscheln überzeugt hatte.

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

anderer Nichtfettstoffe durch fermentative Wirkungen (Fäulnis) und darauf erst die Überführung der Fettreste in Erdöl.

Und in ähnlicher Weise dürften sich auch die pflanzlichen Reste verhalten haben: zuerst Zersetzung der Cellulose, Proteine und ähnlicher Stoffe durch Fermentwirkungen — eine Annahme, für deren Richtigkeit ich in dem hohen Gehalt und der Anreicherung des Fettes in der auf Anregung Prof. Potoniés untersuchten Wasserblüte, einer Ölalge, des Wannsee bei Berlin in neuester Zeit eine experimentelle Stütze gefunden habe —, worauf dann der Übergang dieser Fettreste in Erdöl einsetzte.

Durch Erhitzen verschiedener tierischer, später auch pflanzlicher Fette, auch des obigen Algenfettes, konnten sowohl unter Druckdestillation, als auch durch Erhitzen ohne Destillation Produkte erzeugt werden, in welchen alle wesentlichen Kohlenwasserstoffe des Erdöls nachzuweisen waren.

Nachdem durch die vorstehenden Betrachtungen und Experimente die Bildungsmöglichkeit von Petroleum aus organischen Resten von chemischen Gesichtspunkten aus dargetan war, wandten sich auch die meisten Chemiker wieder von der Mendelejeffschen Hypothese ab und der organischen zu.

Bald darauf setzte aber eine neue Diskussion ein über die Frage, ob pflanzliche oder tierische Reste das Material für die Bildung des Erdöls geliefert haben.

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

Aber auch für die Annahme tierischer Reste als Ausgangsmaterial darf nicht in erster Linie die Makrofauna in Anspruch

genommen werden, sondern vor allem auch die Mikrofauna des Meeres und brakischer Wasser in der Nähe des Meeres, in Buchten und Seen. Der Einwand fehlender tierischer Massenreste ist hinfällig angesichts der gewaltigen Ablagerungen solcher Reste verschiedenster Art wie Foraminiferenschlamm, Korallenstöcke, Radioarienschlamm, Schneckensand, Fischschiefer usw. und der massenhaften marinen Weichtiere, des Planktons u. a., die das Meer beleben, deren sichtbare Reste aber naturgemäß fehlen, die indessen geradeso gut, wie nur unter besonderen Verhältnissen ein relativ kleiner Teil der Flora früherer Epochen zu Steinkohle wurde, auch nur unter besonderen Bedingungen und zum kleinsten Teil der Gesamtfauuna jener Vorzeiten in Bitumen und schließlich in Erdöl übergangen.

Es darf als selbstverständlich gelten, daß die »Fettstoffe« im weitesten Sinn, also feste und flüssige Fette (Öle), Wachse und Fettwaxse, zu der Bitumen- und Erdölbildung heranzuziehen sind und daß zu diesen auch noch andere Dauerstoffe der Pflanzen- und Tierwelt, wie Harze, Balsame usw., worauf besonders Zaloziecki hinweist, ferner nach Neuberg Fettsäuren, die sich aus Proteinstoffen gebildet haben, endlich auch Cholesterine, Gerbsäuren usw. hinzutreten; Hauptsache bleibt: die stickstoffhaltigen Stoffe durch vorausgehende Fäulnis auszuschalten, weil fast immer nur minimale Mengen Stickstoff in den Erdölen enthalten sind und ebenso die Kohlenhydrate (Cellulose, Stärkemehl usw.), weil diese bei der Bituminierung Kohle ausscheiden, die weder im Erdöl enthalten ist, noch auch als fossile Kohlenlager in genetischer Beziehung zu dem Vorkommen des Erdöls in der Natur steht.

### III. Die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls aus organischen Resten.

Die Betrachtungen über die Art und Weise, nach welcher die organischen Reste in Erdöl übergehen, können verschieden ausfallen, je nachdem sie von geologischen oder von chemischen Gesichtspunkten aus angestellt werden. Von den geologischen Ableitungen verdienen die Ansichten G. Krämers und später Potoniés besondere Beachtung. Nach letzterem bilden sich aus den Resten (auch Exkrementen) von Wassertieren und -pflanzen die sogenannten Sapropel- oder Faulschlammgesteine.

Das Ganze gibt zunächst »ein naßschlüpfriges, gleitendes, fließendes Material, meist von dunkler Farbe, oft reich an Kohlenstoffverbindungen oder fast nur aus diesen bestehend«. Auf Veranlassung Potoniés habe ich das Ausgangsmaterial solchen Schlammes aus dem Wannsee in geeigneter Weise der Druckdestillation unterworfen und dabei ein petroleumartiges Öl gewinnen können.

Allmählich werden diese Schlammmassen hart und bilden bituminöse Kalke, Mergel, Schiefer, Ölkohlen (Boghead), die an verschiedenen Orten auf erdölähnliche Mineralöle durch trockene Destillation verarbeitet werden. Aus jenen bituminösen Gesteinsablagerungen bildet sich auch das Erdöl.

Diese Darstellung des Werdegangs der Erdölbildung mag im ganzen richtig sein, sie stimmt in der Hauptsache mit unseren früheren Annahmen überein und befriedigt wohl auch in der Hauptsache das geologische Interesse. An den Chemiker treten nun aber weitere Fragen über die inneren Vorgänge der Umwandlung des Ausgangsmaterials in Petroleum heran, deren Beantwortung man von ihm mit Recht erwartet; denn mit der Erklärung des Werdeprozesses als eines »Bituminierungsvorganges« darf er sich nicht zufrieden geben. Was ist aus der Substanz der Pflanzen- und Tierleichen geworden, indem sie in Faulschlamm übergegangen ist, nach welchen chemischen Reaktionen ist die Umwandlung derselben in Erdöl vor sich gegangen? Das ist die Frage, die wir vor allem zu beantworten haben.

Nach den schon weiter oben gemachten Ausführungen bestand die erste Phase des Bituminierungsvorganges in einem Fermentations-, einem Fäulnisprozeß, zufolge dessen die pflanzlichen Zellsubstanzen und die Eiweißstoffe in der Hauptsache, die letzteren wenigstens als solche, verschwanden; nur die Fettstoffe und geringe Mengen anderer Dauerstoffe, darunter möglicherweise auch Fettsäuren aus den Eiweißkörpern, blieben zurück.

Als zweite Phase, die aber teilweise auch schon neben der ersten hergegangen, möchte ich für diejenigen Fettstoffe, welche aus Glyceriden bestehen, die Verseifung der letzteren unter Ausscheidung freier Fettsäuren verstehen, sei es durch die Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder durch beide. Ob auch die Wachse oder andere Ester vor ihrem weiteren Abbau im Bituminierungsprozeß zu freien Säuren oder Alkoholen verseifen,

muß fraglich bleiben und wird von deren chemischer Natur abhängen. Für ihre teilweise große Beständigkeit spricht der Nachweis von Resten derselben in Erdöl durch Krämer.

Was nun als dritte Phase folgt, muß wohl eine Abspaltung von Kohlensäure (aus den Säuren bzw. deren Estern) und von Wasser (aus Alkoholen, Oxysäuren usw.) gewesen sein unter Zurücklassung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemischen oder Zwischenprodukten (Gemische von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Estern), wie solche von vielen Chemikern in gewissen festen und halbfesten Bitumen (Seeschlickbitumen, Erdwachs, Bitumen des Reutlinger Schiefers usw.) erblickt werden. Ob man dabei eine Wirkung von Fermenten oder aber eine unter gewöhnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur mit der Zeit von selbst verlaufende, also Energie erfordernde Reaktion, oder endlich eine durch die gesteigerten Faktoren von Druck und Temperatur verlaufende gewaltsame Reaktion anzunehmen hat, muß dahingestellt bleiben. Als einziges Analogon der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus entsprechenden Säuren durch Fermentwirkung ist bis jetzt, abgesehen von der Entwicklung des Sumpfgases, die Umwandlung von Zimmtsäure in Styrol bekannt; eine Fermentwirkung in diesem Stadium darf deshalb nicht als wahrscheinlich gelten.

Mit dieser im wesentlichen von Krämer und von mir vom chemischen Standpunkte aus stets vertretenen Auffassung über die Abbaustadien der organischen Restsubstanz, hier also im wesentlichen einer erstlichen Abspaltung von Kohlensäure aus den Carboxylgruppen derselben, stehen die neuesten sehr wichtigen Befunde Stremmes und Spätes<sup>1</sup> über die Elementarzusammensetzung verschiedenalter bituminöser Gesteine in ganz vortrefflicher Übereinstimmung. Sie finden für Sapropel-(Faulschlamm-) Gesteine — und um diese nur handelt es sich nach Potonié für dieses Zwischenstadium der »Bituminierung« bei der Erdölbildung — die folgenden Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff mit zunehmendem Alter der Schichten:

	% C	% H	H auf C = 100
Quartär . . . .	50—57	6—7	12
Tertiär . . . .	65	8,5—9	13
Mesozoikum . . .	69,5—76	8,5—12	14
Paläozoikum . . .	75—83	7,5—10	11

<sup>1</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1842.

Die aus Sumpf- und Landpflanzen entstandenen Humusgesteine, von denen der Torf einer Neubildung, die Braunkohle und die Steinkohle den fossilen Formen entsprechen, zeigen in ihrem Abbau das umgekehrte Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff, wie folgende Zusammenstellung (a. a. O.) zeigt:

	% C	% H	H auf C = 100
Quartär . . . . .	50—60	5—6	10
Tertiär . . . . .	60—75	4—6	7,5
Mesozoikum . . . . .	75—87	4—5	5,5
Paläozoikum . . . . .	80—95	1,5—6	4

Diese beiden Tabellen von Stremme und Späte sind überaus lehrreich, sie lassen erkennen, daß dem Abbauprozess der das Erdöl bildenden Bitumen, den Sapropel- oder Faulschlammgesteinen, mehr fettartiges Rohmaterial, also Fette, Öle und Wachse, zugrunde liegen müssen, während das Rohmaterial für die Steinkohle usw. die Substanzen der Pflanzenfaser, also Cellulose, Stärkemehl, Zucker, Gummi usw. abgegeben haben. Zuzufolge des Gehalts an Carboxylgruppen ( $\text{CO}_2\text{H}$ ) in den ersteren und der Hydroxylgruppen (OH) in den letzteren findet in der Hauptsache dort (Bituminierung der Fettstoffe) Abspaltung von Kohlensäure, hier (»Inkohlung« der Kohlenhydrate) Abspaltung von Wasser statt und nimmt dort der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff mehr und mehr zu bis zur Endbildung eines Kohlenwasserstoff-Restes, während hier der Wasserstoff gegen den Kohlenstoff ganz rapid abnimmt bis zur Endbildung der Kohle, eine Auffassung, die ich von Anfang an (1888) vertreten habe. Schon ein einfacher Vergleich der Elementarformeln eines Fettes (Stearin mit nur 11% Sauerstoff, und eines Kohlenhydrates (Cellulose mit  $49\frac{1}{2}\%$  Sauerstoff) läßt diesen großen Unterschied im darauffolgenden Abbau ( $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung) erkennen.

Daß neben der Kohlensäureabspaltung bei der Bituminierung der Fett- und Wachsreste durch inneroxydierende oder luftoxydierende Einwirkungen je nach den lokalen Verhältnissen auch noch Wasserstoff und Kernkohlenstoff oxydiert werden können, ist selbstverständlich und ebenso, daß ceteris paribus bei dem Abbau der Inkohlung der Kohlenhydrate zu Kohle auch Kohlenensäure gebildet wird.

Das Bitumen unserer fossilen Kohlen muß deshalb auch vom chemischen Standpunkt aus betrachtet werden nicht als ein nor-

maler Rest des Pflanzenzellstoffs (Holz usw.) gleich der Kohle selbst, sondern als eine Beimischung, die sich neben der Kohle aus Fett- und Wachsstoffen der Pflanzen oder, je wieder nach lokalen Verhältnissen, aus beigemischtem tierischem Material oder aus beiden gebildet hat.

In ähnlicher Weise dürften viele unserer Bitumen noch Kohlenhydratreste einer Mikroflora enthalten, die aber mit der Zeit durch Fermentation oder Oxydation bei denjenigen verschwunden gewesen sein müssen, welche ohne nennenswerte Ausscheidung von Kohle in Erdöl übergegangen sind. Zur Entscheidung dieser Frage wäre es wichtig, zu untersuchen, ob nicht da oder dort auf primärer Lagerstätte des Erdöls oder in nachweisbarer Verbindung damit kohlenstoffreiche oder kohlige Imprägnationen (keine Kohlenlager!) nachweisbar sind.

Nun folgt die Bildung des flüssigen Erdöls, das vorerst als »Protopetroleum« bezeichnet sein mag, aus den festen und halb-festen hochmolekularen Bitumen. Da es sich dabei um die Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe bzw. eines Gemisches dieser mit noch sauerstoffhaltigen Zwischenprodukten vorhergehender Phasen handelt, muß eine gewaltsame Reaktion angenommen werden. Fermentative Wirkung erscheint ausgeschlossen, denn da dabei sehr leichtflüchtige bis gasförmige Produkte entstehen, die großenteils unter hohem Druck in den natürlichen Erdöllagerstätten eingeschlossen sind und die bei ihrer Bildung mit der Luft nicht kommuniziert haben können, weil sie sonst entweichen sein müßten, so haben wir diesen Vorgang in große Tiefen zu verlegen, in denen nach bisherigen Erfahrungen bakterielle Tätigkeit an sich schon, außerdem aber auch durch dort herrschende hohe Temperatur, durchaus unwahrscheinlich ist.

Bei dieser Bildung des Protopetroleums durch eine gewaltsame Reaktion haben wir uns aber nicht, in pedantischer Übertragung des Laboratoriumsexperiments auf die Natur, eine Druckdestillation gewöhnlicher Art zu denken. Eine solche kann ja wohl verlaufen und wird vielleicht je nach lokalen Verhältnissen da oder dort stattfinden; sie kann aber auch in der Weise vor sich gehen, daß eine kaum merkliche Dislokation, eine Wanderung der Spaltungsprodukte in benachbartes poröses Gestein, oder auch gar keine Ortsveränderung erfolgt, denn wiederholt habe ich durch Versuche bewiesen, daß die Zersetzung von Fettstoffen



oder schon bituminierten organischen Resten (Reutlinger Schiefer) in Petroleum auch ohne eigentliche Destillation möglich ist. Worauf aber Wert gelegt werden muß, das ist, daß wir es in dem Stadium der Bildung des Protopetroleums mit einer gewaltsamen, unter Aufwand von Energie erfolgenden Reaktion zu tun haben; und wiederholt sei auch jetzt wieder betont, daß dabei keineswegs die hohen Temperaturen notwendig vorausgesetzt werden müssen, wie sie bei dem rasch verlaufenden Laboratoriumsexperiment unerlässlich sind, daß vielmehr auch hierbei hohe Temperatur und Zeit sich kompensieren, dieselbe Reaktion also auch fast in unendlich langen Zeitperioden bei wenig gesteigerter Temperatur verlaufen kann. Nicht das gleiche gilt vom Druck, wie vielfach fälschlich angenommen wird, denn verstärkter Druck kann niemals die Temperatur direkt kompensieren, er wirkt vielmehr der Temperatur und also auch der hierbei vorausgesetzten Reaktion entgegen. Wie im Druckrohr beim Laboratoriumsversuch verhindert der Überdruck auch bei dem natürlichen Vorgang nur das Entweichen und die Weiterbildung der bei niederen Temperaturen entstehenden leichtflüchtigen Spaltprodukte und die vollständige Zersetzung z. B. eines Fettes oder Bitumens in dieser Richtung unter starker Verkohlung, und ermöglicht andererseits die Erhitzung des Materials auf diejenige Temperatur, bei welcher die Spaltung in anderer Richtung, in unserem Falle unter Bildung des Protopetroleums, ohne Ausscheidung von Kohle erfolgt.

Welcher Natur müssen nun aber die gebildeten Spaltungsprodukte sein? — Selbst für den Fall, daß das Ausgangsmaterial ein Gemisch hochmolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe wäre, müßten neben gesättigten auch ungesättigte Spaltstücke entstehen, ist ja doch bekannt, wie auch reines Paraffin bei der Druckdestillation unter Bildung großer Mengen niedermolekularer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe zerfällt; in analoger Weise verhalten sich gesättigte hochmolekulare Fettsäuren.

Schon der Umstand, daß natürliche Erdöle wie das pennsylvanische und andere so große Mengen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe enthalten, daß eine Bildung derselben aus relativ ebenso großen Mengen natürlicher Fette oder Wachse mit entsprechend niedriger Kohlenstoffatomzahl der diese Ester bildenden Fettsäuren nicht angenommen werden kann, macht die Annahme einer Zersplitterung hochmolekularer Verbindungen durch eine

gewaltsame Reaktion und damit die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zur Notwendigkeit.

Es folgt hieraus aber die weitere notwendige Annahme, daß mit den in dem Protopetroleum enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein langsam verlaufender Prozeß der Polymerisation und der gegenseitigen Addition verläuft, zufolge dessen sich wieder hochmolekulare Kohlenwasserstoffe — natürlich nicht die vorher vorhanden gewesenen —, also Schmieröle bilden. Daß diese letzteren je nach den in der Natur lokal vorhandenen äußeren Bedingungen teilweise auch noch direkte Abbauprodukte, sei es der gewaltsamen Reaktion selbst oder des vorausgehenden Abbaustadiums, sein können, soll auch hier wieder ausdrücklich betont sein. — Eine Selbstpolymerisation bzw. Selbstaddition der bei der gewaltsamen Zersetzung (Druckdestillation) von Fettstoffen erhaltenen künstlichen Erdöle habe ich durch die stetige, wenn auch sehr langsame Zunahme ihres spezifischen Gewichts übrigens nachgewiesen und in gleicher Weise an den durch gewaltsame Zersetzung hochmolekularer Teile des Erdöls gebildeten Kohlenwasserstoffgemischen, den Crackingölen, deren spezifisches Gewicht nach ihrer Bildung durchweg zunimmt.

Auch die Elementarzusammensetzung der Schmieröle als ungesättigter Kohlenwasserstoff<sup>1</sup> spricht für die obige Auffassung.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erinnerung daran, daß auch ungesättigte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe oder Säuren durch destruktive Erhitzung unter Bildung gesättigter Spaltstücke, neben ungesättigten, zersetzt werden können, wie ich dies schon vor geraumer Zeit durch Druckdestillation von Ölsäure bzw. Ölsäureglycerid nachgewiesen habe.

Über die Bildungsweise der Naphthene, die in verschiedenen Ölen, wie z. B. dem Erdöl von Baku, besonders reichlich auftreten, haben wir verhältnismäßig noch wenig sichere Anhaltspunkte. Möglich, daß sich Naphthene zum Teil aus Rohmaterial bilden, in welchem hydrierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppen enthalten sind; mehr Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß sie durch Umlagerung aus ungesättigten, z. B. Aethylen-Kohlenwasserstoffen entstanden sind, eine Ansicht, die schon in einer im

<sup>1</sup> Engler und Jezioranski, Ber. d. D. chem. Ges. 28 (1895), S. 2504.

Jahr 1889 erschienenen Arbeit von Engler und Seidner<sup>1</sup> vertreten wird und wofür die Versuche von Aschan der Umwandlung von Amylen in ein Naphthen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid, sowie die in meinem Laboratorium gelungene Überführung von Propylen zum Teil in Trimethylen durch Erhitzen und andere Versuche<sup>2</sup>, sprechen.

#### IV. Über den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls.

Durch das Studium der optischen Aktivität der Erdöle ist auch die Frage der Ausgangsstoffe in ein neues Licht gerückt worden. Ähnlich wie man z. B. von den natürlichen Fundstätten des Nephrits auf die ursprünglichen Wohnsitze der Völkerschaften, die diesen Stein zu verschiedenen Zwecken mit sich führten, geschlossen hat, so geben auch die Beimischungen, welche die optische Aktivität der Erdöle bedingen, einen Fingerzeig für die Rohmaterialien, denen dieselben entstammen. Gelingt es also, mit Sicherheit festzustellen, welcher Natur und damit Herkunft diese aktiven Beimischungen sind, so ist damit auch die Genesis des Erdöls entschieden.

Abgesehen von Biot<sup>3</sup>, welcher schon im Jahre 1835 eine »Naphthe« mit auffallend starker Linksdrehung, die aber, wenn sie überhaupt Erdöl war, eine Anomalie darstellt<sup>4</sup>, aufgefunden hatte, war Sotsien (Chem. Zentralblatt, 1898, II, 455) der erste, welcher die Rechtsdrehung von Petroleumölen beobachtete, und man verdankt es der Anregung Waldens, daß diese Verhältnisse von Rakusin, Marcusson u. a. eingehender studiert wurden. Es ergab sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß alle aktiven Erdöle das polarisierte Licht nach rechts drehen.

Drei Annahmen sind es vor allem, durch welche dieses merkwürdige einseitige Verhalten der Erdöle sich deuten läßt:

1. Durch Autoaktivierung, wobei man sich denken könnte, daß nach der Zertrümmerung tierischer und pflanzlicher Fette und Wachse bei dem während Jahrtausenden, also fast unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den

<sup>1</sup> Dingl. Polyt. Journ. 271 (1889), S. 16.

<sup>2</sup> Siehe »Petroleum« II, S. 915. Sonderausgabe S. 23.

<sup>3</sup> Mém. de l'Acad. 1835, S. 140.

<sup>4</sup> »Petroleum« II, 1907, S. 1022. Sonderausgabe S. 41.

Additions- und Polymerisationsprodukten der Schmieröle durch asymmetrische, also einseitige physikalische Einwirkungen kosmischer oder terrestrischer Art — analog den biologischen Einflüssen bei der Bildung optisch aktiver Stoffe in der Lebewelt der Pflanzen und Tiere — eine Bildung vorwiegend rechtsdrehender Öle stattgefunden habe. — Über die Berechtigung einer solchen Annahme findet zur Zeit noch eine lebhaft diskutierte Diskussion statt, die noch nicht abgeschlossen ist. Haben sich auch experimentelle Stützen für die Bildung der aktiven Bestandteile des Erdöls auf diesem Wege bis jetzt noch nicht finden lassen, so darf doch die Hoffnung nicht aufgegeben werden, daß gemäß den ursprünglichen Voraussetzungen Van't Hoff's und Le Bels schließlich auch noch die künstliche Synthese optisch aktiver Substanzen durch irgend welche polare Einwirkungen gelingen werde. Hierauf beruht derzeit noch der letzte Hoffnungsanker zur Rettung der anorganischen Bildungshypothese, denn da es ausgeschlossen ist, daß bei der hohen Temperatur der Zersetzung der Metallkarbide mit Wasser sich optisch aktive Körper bilden können, ließe sich die optische Aktivität der Erdöle nur unter der Annahme einer Autoaktivierung während des bei niederen Temperaturen vor sich gehenden Aufbaues höhermolekularer Produkte aus niedermolekularen Komponenten erklären.

2. Durch fermentative Wirkung, wobei entweder durch Vernichtung der linksdrehenden Antipoden aus organischen Resten stammende Racemate rechtsdrehende Restteile hinterlassen, oder durch biologische Tätigkeit von Bakterien usw. aus inaktivem oder aktivem tierischen und pflanzlichen Rohmaterial vorwiegend rechtsdrehende Produkte gebildet worden sein könnten. Eine derartige Wirkungsweise kommt aber höchst wahrscheinlich schon deshalb nicht in Betracht, weil sie sich in solchen Tiefen und bei Temperaturen abgespielt haben müßte, die eine fermentative Tätigkeit ausschließen. Noch weniger ist sie für die anorganische Hypothese heranzuziehen, weil die mit deren Annahme verbundenen Kohlenwasserstoffe Antiseptika sind (Toluol, Petroleum etc.), bei denen eine bakterielle Tätigkeit also nicht einsetzen kann.

Immerhin ist aber von Interesse, durch die Untersuchungen Neubergs<sup>1</sup> zu wissen, daß die Bildung optisch aktiven Erdöls aus

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr. I (1906), S. 374.  
Verhandlungen 20. Bd.

völlig inaktiven Fettstoffen keineswegs als unmöglich gelten darf. Man kann sich danach z. B. denken, daß aus den in der Natur sehr verbreiteten inaktiven Ölsäureglyceriden durch Oxydation oder Wasseranlagerung Glyceride, zunächst Racemate asymmetrischer Produkte entstünden, welche durch fettspaltende asymmetrisch wirkende Fermente nur hälftig gespalten und dadurch einerseits in freie aktive Säure, andererseits in das als enantiomorpher Rest aktive Ölsäure-Glycerid umgewandelt werden könnten. So ist es Neuberg in der Tat gelungen, wenn auch nicht das Ölsäureglycerid selbst, so aber doch sein Derivat (Dibromstearinsäure-Triglycerid) mittels pflanzlicher Lipase in entsprechender Weise zu spalten. Halbseitige Verseifungen durch Lipase sind auch schon von Paul Mayer, Dakin und Warburg beobachtet (siehe bei Neuberg a. a. O. S. 378).

Auf die Petroleumbildung in der Natur übertragen, müßte man dabei allerdings die weitere Annahme machen, daß in den folgenden Metamorphosen der Umbildung zu Erdöl freie aktive Säure und freies aktives Glycerid getrennt weiter wanderten, weil sie andernfalls nach Verseifung des letzteren doch wieder Racemate bilden würden. Da man bei dieser Annahme Neubergs schließlich jedoch ebenfalls zu rechts- und zu linksdrehenden Erdölen gelangen müßte, sofern man nicht nur eine Art Fett und eine Gattung von Mikroben beziehungsweise von Enzymen annehmen will, und da auch selbst in diesem Falle doch in jedem Erdöl neben rechtsdrehenden auch linksdrehende Teile nachweisbar sein müßten, was mir bis jetzt trotz eingehender Fraktionierungen im Vakuum nur in einem Erdöl gelang (hier aber auf andere Weise zu deuten ist), so bedarf diese theoretisch jedenfalls sehr bemerkenswerte Hypothese noch weiterer Klärung und Begründung im Anschluß an die spezielle Chemie und Physik des Erdöls und seiner Entstehung.

3. Aus aktiven organischen Rohmaterialien. Walden sucht auf Grund dieser Annahme die Abstammung des Erdöls aus Pflanzenmaterial abzuleiten, während Neuberg<sup>1</sup> die Ansicht vertritt, daß die optisch aktiven Teile des Erdöls Spaltstücke der notorisch stark aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr. I. 1907, S. 308. Sitz.Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 24, 1907, S. 451.

Reste seien. Beiden Ansichten steht das schwerwiegende Bedenken entgegen, daß es nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch, da doch in beiden Fällen auch linksdrehende Stoffe auftreten bzw. sich abspalten, des öfteren linksdrehende Erdöle vorkommen. Daß sich unter den Bestandteilen des Erdöls auch solche finden, die aus den bei der Zersetzung der Eiweißstoffe gebildeten Fettsäuren entstanden sind, soll prinzipiell ausdrücklich zugegeben werden, nur kann es sich dabei, wie ich schon an anderer Stelle<sup>1</sup> entwickelt habe, bloß um relativ geringe Mengen handeln.

Die Annahme einer Bildung nennenswerter Mengen optisch aktiver Bestandteile des Erdöls aus pflanzlichen Kohlenhydraten (Cellulose, Stärkmehl, Zucker usw.) dürfte hier auszuschalten sein, weil diese Stoffe bei ihrem Zerfall die hochmolekularen optisch aktiven Öle, wie solche in den Erdölen fast ausschließlich enthalten sind, nicht wohl geliefert haben können, man müßte denn, ähnlich wie Neuberg für die Proteinprodukte, annehmen, daß sich niedermolekulare aktive Produkte mit hochmolekularen inaktiven verkuppelten, womit aber wieder die einseitige Rechtsdrehung der Erdöle (es gibt rechts- und linksdrehende Kohlenhydrate) ihre Erklärung nicht fände. Noch eher könnte man sie vielleicht in Betracht ziehen unter der Voraussetzung, daß sie durch fermentative Tätigkeit zuerst in Fettstoffe umgewandelt wurden, also etwa als hypothetisches aktives Bakterienfett. Da aber aus früher angeführten Gründen eine nennenswerte Beteiligung der Kohlenhydrate an der Erdölbildung überhaupt als ausgeschlossen gelten darf, muß auch ihre Beteiligung bei der Bildung optisch aktiver Bestandteile als unwahrscheinlich gelten.

Eher könnten noch die ätherischen Öle, Harze, Balsame, auch die Gerbsäuren zur Bildung optisch aktiver Substanz beigetragen haben. Die ausschließliche Rechtsdrehung der hochsiedenden Teile steht damit aber ebenfalls nicht in Übereinstimmung, doch erscheint immerhin die Bildung der niedersiedenden optisch aktiven Fraktionen, in denen wir neuerdings wenigstens für einen Fundort auch linksdrehende Teile aufgefunden haben, als möglich.

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse sprechen weitaus die meisten Gründe dafür, daß das Cholesterin und das

<sup>1</sup> »Petroleum« II, 1907 S. 967, bezw. Sonderausgabe S. 34.

ihm nahestehende Phytosterin, d. h. daß tierische und pflanzliche Cholesterinkörper die Hauptursache der optischen Aktivität des Erdöls zum mindesten des höchstaktiven Teils derselben sind.

Hatte Windaus<sup>1</sup> schon im Jahre 1904 durch Destillation von Cholesterin ein petroleumartiges Produkt erhalten, so verdanken wir aber doch in erster Reihe Marcusson<sup>2</sup> den experimentellen Nachweis der Bildung rechtsdrehender Öle bei Destillation von unverseifbaren Wollfettabfällen sowohl, als auch von reinem Cholesterin. Später<sup>3</sup> weist er auf die große Ähnlichkeit des Verhaltens seiner Produkte in bezug auf optische Aktivität mit den von Kintzi und mir erhaltenen optisch aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls<sup>4</sup> hin. Da wie dort zeigt sich mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme der optischen Aktivität bis zu einem Maximum, welches in beiden Fällen eine auffallende Übereinstimmung in bezug auf den Kochpunkt der betreffenden Fraktionen aufweist.

Ich hatte unterdessen die Versuche der Konzentration und womöglich der Isolierung der optisch aktiven Teile des Erdöls fortgesetzt und dieselben haben mir nicht allein jene auffallende Übereinstimmung des Kochpunktes der beiderseitigen stärkstaktiven Fraktionen von einer bis jetzt noch nicht beobachteten Stärke der Rechtsdrehung einzelner Öle, sondern auch noch einige andere interessante Beziehungen ergeben, über welche hier eingehender berichtet werden soll.

Zur Untersuchung gelangten Rohöle von Wietze (Hannover) Baku (Bibi Eybath), Galizien (Schodnica), Rumänien (Campina) und aus Pennsylvanien, später auch von Pechelbronn im Elsaß und von der Insel Java. Die Destillation erfolgte entweder ganz im Vakuum, oder erst von 250° ab und vorher unter 1 Atmosphäre, weil bis dahin eine Zersetzung nicht zu befürchten war. Die wichtigen Werte sind zumeist doppelt von zwei verschiedenen unabhängig von einander arbeitenden Beobachtern bestimmt, wobei ich von den Herren Dr. Wohnlich, Kintzi,

<sup>1</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 37 S. 2027.

<sup>2</sup> Chem. Rev. d. Fett- und Harz-Industrie 12. S. 1, Chem. Ztg. 1906 S. 788.

<sup>3</sup> Chem. Zeitung 1907. S. 419.

<sup>4</sup> Chem. Zeitung 1907. S. 711.

Hviid, Dr. R. Abrecht und Dr. Ludwig aufs wertvollste unterstützt wurde. Die Ablesungen im Halbschattenapparat wurden bei sehr hellen Ölen im 200 mm-Rohr, sonst im 100- oder 50 mm-Rohr, bei sehr dunklen Ölen im 25 mm-Rohr vorgenommen. Nur ausnahmsweise wurden Lösungen in Benzin oder Chloroform genommen. Fast sämtliche nachfolgenden Daten beziehen sich auf die unvermischten Öle.

Wietze <sup>1</sup> (Hannover)			Baku (Bibi-Eybath).		
Grad	Druck mm Hg.	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg.	Sacch. ° 200 mm
83—250	1 Atm.	+1.0	61—106.5	14	0
120—155	13	+0.4	106.5—173.5	14—14.5	+ 0.2
155—235	9—12	+1.8	173.5—208	14.5—13	+ 2.1
235—270	10	+3.6	208—230.5	13—12.5	+ 7.3
270—275	13	+6.8	230.5—278	12.5—13	+17.0
konst. bei 275	13	+10.4	278—328	13—15	+14.6
275—305	13	+3.2	328—364	15—13	+ 7.8
305—310	12	+1.6			
konst. bei 310	13	+2.4			
» » 310	13	zu dunkel			

<sup>1</sup> Destilliert man dieses Öl unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so dreht die Fraktion 83—200° = +1.2; 200—250° = 0°; 250—275° = +1.4 usw. Es geht also die Aktivität zwischen den beiden Maxima auf 0 herunter.



Galizien (Schodnica)			Rumänien (Campina)			Pennsylvanien		
Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch.° 200mm
—250	1 Atm.	0	—150	12	0	100—200	14	0
—167	12	0	150—180	12	+ 2	200—255	14	+0.4
167—180	12	+ 0.6	180—190	12	+ 4	255—297	14	+1
180—196	12	+ 2.0	190—200	12	+ 4	297—348	15	+0.8
196—231	12	+ 4.0	200—210	12	+ 6			
231—260	12	+11.2	210—220	12	+ 9			
260—285	12	+22.8 (+25)	220—230	12	+10			
285—295	12	+18.0	230—240	12	+16			
295—312	12	(+ 9.6)	240—250	12	+20			
312—360	12	zu dunkel	250—270	12	+22			
			über 270	12	zu dunkel			

Eine in neuester Zeit von Herrn Lederer in meinem Laboratorium durchgeführte fraktionierte Vacuum-Destillation eines Erdöls von Pechelbronn zeigt, daß, wenn man die Differenzierung der Fraktionen noch in engeren Grenzen hält, mit steigendem Siedepunkt auch deutliche Schwankungen der optischen Aktivität nach auf- und abwärts bemerkbar werden, eine Erscheinung, die, nur in minderm Grade, auch in den Resultaten des Wietzer Erdöls (siehe die vorstehende Tabelle) erkennbar ist.

Die fraktionierte Destillation des Erdöls wurde zuerst nach der Methode der sogenannten Normaldestillation, also unter gewöhnlichem Atmosphärendruck durchgeführt, darauf dieselbe Erdölsorte im Vacuum so destilliert, daß die Einzelfraktionen ihrer Menge nach mit der gleichen Fraktionsnummer der ersteren Destillation übereinstimmten, so daß ein Vergleich des spezifischen Gewichts und Drehungsvermögens, annähernd auch der Siedetemperaturen, der korrespondierenden Fraktionsnummern möglich ist.

## I. Normal-Destillation.

No.	Grad C.	Spez. Gew. 20°	Sach. ° 200 mm*	Aussehen
	Beginn			
1	126,5—130	0.7578	+0.2	wasserhell
2	130—140	0.7791	+0.3	gelb
3	140—150	0.7875	0.0	gelb
4	150—160	0.7966	0.0	hellgelb
5	160—170	0.8062	0.0	hellgelb
6	170—180	0.8185	0.0	rötlich, trüb
7	180—190	0.8279	0.0	grüngelb
8	190—200	0.8351	0.0	gelb
9	200—210	0.8443	0.0	gelb
10	210—220	0.8525	0.0	schön hellgrün
11	220—230	0.8570	0.0	schön hellgrün
12	230—240	0.8631	0.0	schön hellgrün
13	240—250	0.8682	+0.1	gelb
14	250—260	0.8719	+0.1	grüngelb
15	260—270	0.8731	+0.15	grüngelb
16	270—280	0.8758	+0.45	gelb, trüb
17	280—290	0.8767	+0.20	orangerot
18	290—300	0.8908	+1.2—1.6	orangerot
19	300—315	0.8964	+4.0—4.8	orangerot
20	über 315	0.8971	+2.8	dunkelorange
21	bis 320	0.8980	+4.4—4.8	dunkelorange

\* Die Fraktionen 18—21 der Normaldestillation und 17—21 der Vakuumdestillation (S. 24) wurden in Verdünnung mit Benzol polarisiert, und zwar bei der Normaldestillation sämtliche Fraktionen 18—21 im Verhältnis 1:1, bei der Vakuumdestillation Fraktion No. 17 in 3:1 Benzol verdünnt; No. 18 3:2; No. 19 1:1; No. 20 1:1; No. 21 1:2. Die spezifischen Gewichte der letzten fünf Vakuumfraktionen wurden bei 35° C. bestimmt, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur stocken und die obigen Werte sind nicht umgerechnet.

## II. Vakuum-Destillation.

No.	Grad C.	Druck mm Hg	Spez. Gew. 20°*	Sacch. ° 200 mm*	Aussehen
1	34—45.5	23—23.5	0.7922	+0.40	schwach gelb
2	45.5—69	18.0	0.8045	+0.45	gelb
3	69—76.5	17.0	0.8153	+0.50	wasserhell
4	76.5—84.5	16.0	0.8231	+0.25	wasserhell
5	84.5—91.5	14.5	0.8290	+0.15	wasserhell
6	91.5—99.5	12.5	0.8337	+0.05	wasserhell
7	99.5—107	12.5	0.8445	0.0	schwach gelb
8	107—113	12.5	0.8497	0.0	gelb
9	113—119.5	12.0	0.8554	0.0	schön gelb
10	119.5—125.5	12.5	0.8620	0.0	braunl. gelb
11	125.5—123	12.0	0.8655	0.0	braunl. gelb
12	123—143.5	12.0	0.8744	0.0	grün-gelb
13	143.5—154.5	11.5	0.8863	0.0	grün-gelb
14	154.5—160.5	11.5	0.8870	0.0	grün
15	160.5—181	11.5	0.8876	0.0	gelb
16	181—215.5	12.0	0.8880	0.0	schöngelb
17	215.5—235	12.0	0.8737	+1.32	orange
18	235—249	12.5	0.8835	+2.32	dunkelorange
19	249—265	13.0	0.8918	+4.40	dunkelorange
20	265—281	13.0	0.9023	+6.40	dunkelorange
21	281—291	13.0	0.9084	+6.60	dunkelorange

Aus den vorstehenden beiden Tabellen ist ersichtlich, daß die optische Aktivität der Einzelfraktionen durch die Destillation unter Atmosphärendruck nicht bloß abnimmt, weil dabei Vernichtung oder Racemisierung optisch aktiver Teile durch die höhere Temperatur eintritt, sondern sich auch merklich verschiebt. In beiden Fällen treten zwei Maxima auf: ein unteres kleineres und ein oberes höheres. Zwischen beiden liegen mehrere Fraktionen, bei denen sich keine Drehung beobachten läßt; doch verschieben sich diese inaktiven Fraktionen bei der Vacuumdestillation merklich nach oben.

Um festzustellen, ob nicht auch bei diesem Öl in den höchsten Fraktionen eine Wiederabnahme des Drehungsvermögens

auftritt wie bei allen bisher untersuchten Erdölen, außerdem auch um zu konstatieren, ob nicht vielleicht durch weitere Differenzierung der Fraktionen linksdrehende Teile nachzuweisen seien, wurden die fünf höchstsiedenden Vakuumfraktionen (Nr. 17—21) des Pechelbronner Öls einer Rektifikation unter jedesmaliger Teilung der Einzelfraktionen in zwei durchgeführt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden.

Rektifikation der letzten fünf Vakuumfraktionen.

Fraktion	Grad C.	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Bemerkung
17.	I. —223	12.5	+1.6	flüssig, mit nadelförm. Kryst.
	II. 223—235	12.5	+2.24—2.4	fest, mit sehr viel nadelförm. Kryst.
18.	III. 235—240	12.5	+5.6	fest
	IV. 240—246.5	12.0	+3.6	„
19.	V. 246.5—259	12.0	+3.6	„
	VI. 259—264	12.0	+5.6	„
20.	VII. 264—278	12.5	+7.2	„
	VIII. 278—281.5	12.5	+8.0	„
21.	IX. 281.5—294	12.5	+6.0	„
	X. 294—299	12.5	+5.4	„

Sämtliche Fraktionen wurden in Verdünnung mit Benzol polarisiert und zwar Fraktion Nr. IX und X im Verhältnis von 1:2, alle übrigen im Verhältnis 1:1.

Auch hierbei zeigen sich deutlich zwei Maxima, so daß also unter Hinzunahme des untersten (siehe vorhergehende Tabelle) drei Maxima der optischen Aktivität für das elsässische Erdöl (Pechelbronn) zu konstatieren sind<sup>1</sup>. Ebenso ergibt sich aus der Rektifikation in den höchsten Fraktionen wieder ein Rückgang der Rechtsdrehung. Das oberste (Haupt-)Maximum hält sich in denselben Siedegrenzen wie diejenigen aller übrigen Erdöle.

<sup>1</sup> Die Zunahme der Gesamtrechtsdrehung in den Produkten der fraktionierten Rektifikation bei den Fraktionen 17 und 18 gegenüber der Rechtsdrehung der ersten Destillation kann durch eine Vernichtung der Aktivität linksdrehender Beimischungen oder auch auf eine bei der Destillation stattfindende Umkehrung von links- in rechtsdrehende Substanz erklärt werden.

Ganz besonderes Interesse dürfen aber die Resultate in Anspruch nehmen, welche wir im hiesigen Laboratorium bei Untersuchung der Einzelfractionen der Erdöle von Java beobachtet haben, eine Arbeit, bei welcher ich durch Herrn Bartnitzky aufs wertvollste unterstützt worden bin. In folgender Tabelle sind die Resultate, welche bei Destillation von fünf verschiedenen Sorten javanischen Rohöls erhalten wurden, zusammengestellt.

Koeti IV			Koeti XX.		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
—149	18	+ 0	62—136	12—14	0
149—159	17	— 0.8	136—150	12	—0.5
159—168	17	— 1.0	150—169	12	—0.9
168—195	17	— 0.6	169—183	12	0
195—199	17.5—18	0	183—305	12	0
199—205	17—16.5	0	305—372	12,5	zu dunkel
205—260	18.5	0			
260—277	18.5	+ 1.2			
277—282	18.5	+ 4.8			
282—286	17.5	+14.3			
286—370	10—14.5	zu dunkel			

Gogor			Berbek			Roengkoet		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200mm
—146	12—13	0	—140	12—14	0	—129	16	0
146—158	12	— 1.5	140—179	12.5	—0.7	129—150	14.5	—1.1
158—181	12	— 0.4	179—189	12	—0.9	150—168	14	—2.2
181—230	12	0	189—202	12	—0.6	168—182	14	—2.0
230—238	12	+ 2.2	202—252	12	0	182—242	14.5	0
238—285	12	+ 3.5	252—316	12.5	+1.8	242—268	15.5	+1.9
285—296	14.5	+14.5 (bis +15.8)	316—373	12.5	zu dunkel	268—281	15.5	+4.1
296—360	14	0				281—370	14.5—15.5	0

Es ergibt sich daraus, daß die flüchtigeren Teile der Java-Erdöle mehr oder weniger stark linksdrehend sind, eine Beobachtung, die bis jetzt noch an keinem Erdöl gemacht worden ist und auf deren Bedeutung weiter unten zurückgekommen wird.

Aus den vorstehend verzeichneten Resultaten lassen sich einige allgemeine Schlüsse ziehen, die nicht ohne Interesse sind:

a. Die Maximalwerte der optischen Aktivität einzelner, namentlich hochsiedender Fraktionen sind höher als man bisher angenommen hatte. Rakusin hat bei seinen zahlreichen Untersuchungen im allgemeinen nur zwischen 0 und  $1^{\circ}$ , höchstens  $3-4^{\circ}$ , ausnahmsweise auch einen noch etwas höheren Wert gefunden. Dies mag ihn vielleicht zu dem Zweifel an dem von mir mitgeteilten hohen Maximal-Drehungsvermögen von  $+10.6$  für galizisches,  $+17^{\circ}$  für Bibi-Eybat-Erdöl und zu der Erwartung veranlaßt haben, es werde meinerseits eine Revision bzw. eine Korrektur dieser hohen Werte nach unten erfolgen. Wiederholte Destillation und Einengung der aktivsten Fraktionen ergab indessen nicht bloß keine Verringerung, sondern zum Teil eine erhebliche Steigerung. So z. B. wurde mit galizischem Erdöl (Schodnica) Rechtsdrehung bis zu  $+25^{\circ}$  (200 mm Sacch. $^{\circ}$ ) beobachtet und auch die meisten übrigen von mir untersuchten Öle lieferten Fraktionen von mehr als  $+10^{\circ}$  Rechtsdrehung. Nur das pennsylvanische Öl ergab keine Fraktion mit mehr als zirka  $+1^{\circ}$  Drehung.

Zaloziacki ist nach seinen neuesten Untersuchungen von galizischen Ölen auf keine so hohen Werte gekommen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß er die Trennung in Einzelfractionen nicht so weit getrieben hat wie ich.

b. Die Fraktionen der optischen Maxima verschiedenster Öle zeigten annähernd übereinstimmende Siedetemperaturen, wie dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

#### Maxima des Drehungsvermögens.

	Fraktion Grad	Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	Druck mm
Wietze (Hannover)	235—275	+10.4	12
Baku (Bibi-Eybat)	230—278	+17.0	12—13
Galizien (Schodnica)	260—285	+22.8 (25)	12
Rumänien (Campina)	250—270	+22.0	12
Pechelbronn (Elsaß)	264—281	+ 7.6	12.5

	Fraktion Grad	Sach. ° 200 mm	Druck mm
Pennsylvanien . . .	255—297	+ 1.0	14
Java, Koeti IV . . .	282—286	+14.3	17.5
» Gogor . . .	285—296	+14.5	14.5
» Roengkoet . . .	268—281	+ 4.1	15.5

Daraus darf geschlossen werden, daß die Erdöle verschiedenster Provenienz ihre Maxima der optischen Aktivität in der Hauptsache ein und derselben Substanz verdanken.

c. Weitaus die meisten Erdöle zeigen erst in den höheren Fraktionen — über 200 oder 250° (1 Atm.) — einen nachweisbaren Gehalt an optisch aktiven Bestandteilen; derselbe nimmt bis zu den Maximalwerten meist gleichmäßig zu, von da an aber rasch ab und sinkt, soweit beobachtet werden kann, in den höchsten Fraktionen auf Null.

d. Bei dem Erdöl von Wietze tritt die merkwürdige Erscheinung anfänglichen Steigens, dann Wiedersinkens und Wiedersteigens des Drehungsvermögens auf. Das Öl hat also zwei Maxima: ein unteres, geringeres, von +1° und das obere Hauptmaximum von 14.4. Bei diesem Öl müssen verschiedene Substrate der optischen Aktivität angenommen werden; das obere Maximum stimmt mit denen der übrigen Öle überein, das untere dagegen ist vielleicht dadurch zu erklären, daß dem Erdöl Spaltreste von Proteinen beigemischt sind gemäß den Ansichten Neubergs, wodurch auch der niedrige Siedepunkt dieser optisch aktiven Teile erklärlich wäre. Es ist aber auch möglich, daß optisch aktive Reste anderer Muttersubstanzen, vielleicht auch Harz- oder Terpenreste, zugrunde liegen, oder daß die Abnahme der Rechtsdrehung der Teile über dem unteren Maximum dadurch nur eine scheinbare ist, daß sich den rechtsdrehenden Teilen der weniger rechtsdrehenden Zwischenfraktionen linksdrehende beimischen. Bei dem Erdöl aus Pechelbronn (S. 24/25) lassen sich sogar deutlich drei Maxima der Rechtsdrehung erkennen.

e. Abweichend von den übrigen Erdölen zeigen die pennsylvanischen Öle nur geringe Gesamtaktivität und auch das Maximum ist dementsprechend sehr niedrig (+1°), was entweder auf eine stärkere Racemisierung infolge des hohen Alters dieses im Devon und Silur sich findenden Erdöls, oder vielleicht auf stärkere Vernichtung ursprünglich vorhanden gewesener Aktivität in der

Bildungsmetamorphose schließen läßt, oder endlich, da für letztere Annahmen besondere Gründe keineswegs vorliegen, darauf, daß anderes Rohmaterial die Muttersubstanz dieses Erdöls abgegeben hat.

f. Eine Anomalie gegenüber allen übrigen Erdölen bildet das Erdöl von Java: es zeigt in seinen unteren Fraktionen Linksdrehung, mit steigendem Siedepunkt treten dann optisch inaktive, später rechtsdrehende Teile auf. Das dextrogyre Maximum zeigt dann gleiche Siedelage wie das aller übrigen Öle. Ich komme auf die Deutung dieses merkwürdigen Befundes weiter unten zurück.

#### V. Verhalten des Cholesterins und des Phytosterins beim Erhitzen und bei der Destillation.

Die meisten der erhaltenen Resultate finden ihre Erklärung durch die Annahme des Cholesterins als Muttersubstanz der optischen Maximalaktivität, womit natürlich alle cholesterinartigen Verbindungen, insbesondere auch die Phytosterine inbegriffen sind.

Schon Marcusson<sup>1</sup> hat, wie oben bemerkt, auf die Übereinstimmung des optischen Verhaltens eines Vakuum-Destillates der unverseifbaren Anteile von Wollfettölein mit den von mir erzielten Vakuum-Destillaten eines Erdöls aus Galizien aufmerksam gemacht. In geradezu überraschender Weise stimmen nun aber nach weiteren von mir ausgeführten Versuchen die Siedepunkte der Fraktionen der optischen Maxima sämtlicher untersuchten Erdöle mit denen der entsprechend präparierten Cholesterindestillate überein.

Je nach der Art der Destillation des Cholesterins<sup>2</sup> erhält man verschiedenartige Produkte. Im Vakuum geht es so gut wie unzersetzt über und bleibt linksdrehend; destilliert man unter gewöhnlichem Druck rasch, so entsteht je nach Leitung der Destillation ein im ganzen rechtsdrehendes oder sogar ähnlich wie bei Zuhilfenahme des Vakuums, ein schwach linksdrehendes Produkt.

Wie sehr die Drehungsrichtung der Einzelfractionen des Cholesterins von der Art und Weise der Destillation abhängig ist,

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung, 1907 S. 419.

<sup>2</sup> Herr Hullard hat mich dabei bestens unterstützt.



zeigen die folgenden Resultate, welche R. Albrecht in meinem Laboratorium erhielt. Dabei wurden 25 g Cholesterin in einer 50 ccm-Retorte geschmolzen, dann sofort rascher Destillation unterworfen, in Fraktionen von je 4 ccm aufgefangen und, im Verhältnis 1:9 mit Chloroform verdünnt, polarisiert.

	Destillationsgrenzen (Thermometer im Dampf)	Rohrlänge cm	Sacch.°	Sacch.° 200 mm
1.	384—386°	5	— 6.0	— 24.0
2.	386—400°	2 1/2	— 3.5	— 28.0
3.	—400°	2 1/2	+ 5.0	+ 40.0
4.	400—405°	2 1/2	+12.5	+100.0
5.	405—420°	2 1/2	+18.1	+144.8
6.	—420°	2 1/2	+20.3	+162.4
	Reines Cholesterin (1:11.6 Chlorof.)	10	—14.0	—352.8

Destilliert man eine gleiche Menge Cholesterin so, daß man die geschmolzene Masse vorher in der Retorte 1 Stunde lang auf 200—300° hält und so lange die Destillate wieder zurück gibt, bis die zuerst übergehenden Teile sich im Retortenhals nicht mehr fest, sondern als Tropfen niederschlagen, so zeigen die im übrigen gleich geteilten Destillate bei direkter Polarisation die folgende Aktivität:

	Destillationsgrenzen (Thermom. i. d. Flüssigkeit)	Rohrlänge cm	Sacch.°	Sacch.° 200 mm
1.	zieml. konstant bei 410°	2 1/2	— 3.2	— 25.6
2.	410—420°	2 1/2	+10.2	+ 81.6
3.	420—422°	2 1/2	+12.8	+102.4
4.	422—424°	2 1/2	+14.8	+118.4
5.	424—430°	2 1/2	+17.6	+140.8
6.	430—440°	2 1/2	+17.6	+140.8

Bei den obigen Destillationstemperaturen für 1 Atmosphäre Druck ist zu beachten, daß sie mit denjenigen der bei der Vakuumdestillation erhaltenen Einzelfraktionen der Erdöle, sowie auch der nächstfolgenden der Rektifikation der Cholesterindestillate nicht vergleichbar sind, selbst wenn man von 1 Atmosphäre auf Vakuumdruck reduzieren würde, weil es sich dabei nicht bloß um die Kochpunkte, sondern vielmehr um die Temperaturen handelt, bei denen sich die Dämpfe durch Zersetzung aus dem Cholesterin bilden.

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

31

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

Phytosterin (von Merck bezogen) verhält sich wie Cholesterin. Destilliert man es im Vakuum, so geht es scheinbar unzersetzt über und behält seine volle Linksdrehung, während bei nicht zu rascher Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck stark rechtsdrehende Destillate erhalten werden, die im einzelnen, gelöst in Chloroform (1:9 g Chloroform) folgende Drehungswinkel (Sacch. Grade auf 200 mm Rohr) zeigen:

Fraktion I	$\pm 0$
» II	+13.0
» III	+16.0
» IV	+12.0

Bei der Destillation des Phytosterins im Druckrohr, wobei über  $400^{\circ}$  erhitzt wurde, bildet sich ein hellgelb gefärbtes flüchtiges Destillat, dessen Lösung in Chloroform (1:9 g)  $+6.4$  Drehung zeigt, eine, auf Reinsubstanz berechnet, sehr starke Rechts-

drehung, da das reine Phytosterin in Chloroform (1:9 g)  $-10^{\circ}$  drehte. Bei wiederholter Druckdestillation verschwindet auch hier, wie beim Cholesterin, die optische Aktivität, beziehungsweise tritt Racemisierung ein. — Auch die optische Aktivität des Phytosterins zeichnet sich hiernach, ebenso wie diejenige des Cholesterins, durch sehr große Beständigkeit der Drehung, auch nach Umkehrung von links nach rechts, aus.

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

Kochpunkte der Cholesterin-Destillate.<sup>1</sup>

	Temp.-Grade 15 mm Druck	Sacch. $^{\circ}$ 200 mm	
1	100—193	— 1.2	dünfl. hellgelb
2	193—230	+ 57.6	dünfl. hellgelb
3	230—245	+ 88.0	ölig fl. gelb
4	245—250	+104.0	ölig fl. dunkelgelb
5	250—258	+108.0	ölig fl. dunkelgelb
6	258—270	+118.0	zähfl. hellbraun
7	270—275	+128.0	zähfl. braun
8	275—280	+144.0	zähfl. braun
9	280—288	+164.0	zähfl. dunkler braun
10	über 288	minim. Rest	

Obgleich vorerst das nähere Studium der Produkte der Destillation des Cholesterins und des Phytosterins noch nicht auf-

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

gegriffen werden konnte, muß doch angenommen werden, daß dabei Wasserabspaltung stattfindet. Tatsächlich wurde auch stets etwas Wasser als Spaltungsprodukt konstatiert. Immerhin erscheint es auffallend, daß die Elementaranalyse des Destillates von höchster Rechtsdrehung noch stark sauerstoffhaltig ist (gefunden C = 86,51 und 87,05; H = 11,49 und 11,74 (entsprechend 2,00 und 1,21 O), während Cholesterin (C<sub>27</sub>, H<sub>44</sub>O) 4,2 O enthält. Hiernach ist es keinesfalls notwendig, in dem hochaktiven Destillate des Cholesterins ein sauerstoffreies Produkt anzunehmen. Es könnte beispielsweise auch bloß ein Aether gebildet werden oder ein Gemisch vorliegen. Diese Frage bedarf noch näherer experimenteller Untersuchung.

Bemerkt sei übrigens, daß R. Albrecht bei Untersuchung der optisch aktivsten Fraktion des galizischen Erdöls (+25 Sacch.<sup>o</sup>) als Mittelwert von zwei gutstimmenden Analysen (C = 86,93 und 86,90; H = 12,14 und 12,28, sowie 0,56 S) 0,3 % Sauerstoff (als Rest) nachgewiesen hat. Nimmt man an, daß gemäß der Drehung (+25 Sacch.<sup>o</sup>) diese Fraktion etwa  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$  des stärkstdrehenden Cholesterindestillates (164<sup>o</sup>) enthielte, so wären unter der Voraussetzung des oben konstatierten Sauerstoffgehaltes berechneter und gefundener Wert nicht weit auseinander. Damit soll aber noch keineswegs eine bestimmte Behauptung aufgestellt sein, denn auch diese Frage bedarf noch des weiteren Studiums.

Soviel geht aber aus diesen Resultaten und Betrachtungen hervor, daß das bis jetzt als das aktivste Erdöl erkannte galizische Erdöl, welches nur ca. 1 % der stärkstdrehenden Fraktion enthält — von der unter der Voraussetzung, daß das Cholesterin die Muttersubstanz ist, wieder nur  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{6}$  von letzterer erforderlich wäre, um die optische Aktivität zu veranlassen — sehr geringe Mengen dieses Substrates genügen würden, um die Aktivität der Erdöle zu erklären. Es kommt dazu, daß bei dem mutmaßlich starken Verlust an Substanz bei der Umwandlung der Fett- und Wachsreste usw. in Petroleum und bei der ganz ungewöhnlich großen Beständigkeit der Cholesterin- und Phyto-sterinderivate samt ihrer optischen Aktivität ein natürlicher Konzentrationsprozeß der optisch aktiven Substanz stattfinden kann, oder doch in früheren Perioden stattgefunden hat.

## VI. Künstliches Roherdöl unter Zusatz von Cholesterindestillat.

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

## Durch Zusatz von Cholesterindestillat aktivierte Kunst-Rohöle.

I			II		
Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm	Grad	Druck mm Hg	Sacch. ° 200 mm
unter 165	1 Atm.—80	$\pm 0$	unter 150	1 Atm.—	$\pm 0$
165—235	80	+ 1.0	bis 190	ca. 20	+ 0.3
165—190	13	+ 2.4	190—225	14	+ 1.6
190—217	12	+ 2.4	225—250	15	+ 2.6
217—227	12	+ 2.8	250—270	15	+ 5.2
227—250	14	+18.0	270—280	14—15	+ 6.4
250—290	14	+40.0	280—285	14	+12.0
über 290	kleiner Rest		über 285	14	+ schwächer aktiv?

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

Die Analogie des optischen Verhaltens der Rohöle mit demjenigen des Cholesterindestillates geht aber noch weiter. Wie schon oben bemerkt, kann Cholesterin leicht so destilliert werden, daß ein zwar im ganzen rechtsdrehendes Produkt entsteht, daß aber mit steigendem Kochpunkt zuerst linksdrehende, dann inaktive, zuletzt stark rechtsdrehende Öle übergehen. Ganz analog verhält sich das Erdöl von Java (siehe S. 26). Sämtliche untersuchten Javaerdöle zeigen ein unteres, bei der Vakuumdestillation unterhalb  $190^{\circ}$  liegendes Maximum der Linksdrehung, welches bei dem Öl Roengkoet bis auf  $-2.2$  Sacch. $^{\circ}$  steigt, worauf die Destillate mit steigendem Kochpunkt durch  $\pm 0^{\circ}$  in Rechtsdrehung übergehen, deren Maximum die höchste Höhe bei dem Öl von Gogor mit  $+14.5-15.8$  Sacch. $^{\circ}$  erreicht. Die Übereinstimmung des optisch aktiven Bestandteils der Javaöle mit dem Cholesterindestillat wird geradezu überraschend, wenn man sieht, wie nicht bloß die Maxima der Kochpunkte der rechtsdrehenden hochsiedenden Fraktionen (siehe Zusammenstellung S. 27/28) übereinstimmen, sondern daß auch die linksdrehenden Teile jener Öle sich innerhalb derselben Siedegrenzen halten, wie der nach linksdrehende Anteil des Cholesterindestillates. Eine so weitgehende Übereinstimmung in den Kochpunkten zwischen Cholesterindestillaten bzw. -Umkehrungsprodukten und den aktiven Teilen des Erdöls wäre doch ein sehr merkwürdiges Spiel des Zufalls und vorerst darf es doch wohl unter Heranziehung aller Momente zum mindesten als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß die optische Aktivität der Erdöle in der Hauptsache, zumal diejenige der hochsiedenden Maximalfraktionen aus Umwandlungsprodukten des Cholesterins bestehen. Die linksdrehenden niedriger siedenden Teile könnten dann auf Cholesterin oder Umwandlungsprodukte desselben zurückgeführt werden, die noch nicht der Umkehrung von Links- in Rechtsdrehung unterlegen haben.

Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, so spricht dieselbe auch noch dafür, daß bei der Bildung des Erdöls ein gewaltsamer Prozeß mit eingegriffen hat.

Da die in Betracht kommenden Cholesterinstoffe sowohl tierischen (Cholesterin) als auch pflanzlichen (Phytosterin) Ursprungs sein können, läßt sich aus der Tatsache von Resten derselben an sich kein sicherer Schluß auf das Rohmaterial des Erdöls selbst — ob tierischen oder pflanzlichen Ursprungs — ziehen.

Zwei von mir bis jetzt untersuchte Algenwachse waren nicht optisch aktiv, auch Erdwachs ist es nicht; das Seeschlickbitumen ist zwar nach meiner<sup>1</sup> Feststellung entschieden rechtsdrehend; da aber Potonié nachgewiesen hat, daß die Begleitreste desselben mindestens ebenso stark tierischer als pflanzlicher Art sind, ist auch darin kein Anhaltspunkt für die eine oder die andere Auffassung geboten. Montanwachs, unraffiniert, ist zwar optisch aktiv (das raffinierte nicht), doch hat meines Erachtens das Montanwachs der Braunkohle mit Petroleum ebensowenig etwas zu tun, wie das Bitumen der Steinkohle, dessen Abstammung weiter oben erörtert wurde.

Daß das Fett der Meeresfauna, soweit bekannt, reich an Cholesterin ist, darf als bekannt vorausgesetzt werden, doch können auch daraus mangels genügender Durchforschung dieses Gebietes noch keine sicheren Schlüsse zugunsten der animalen Hypothese gezogen werden.

Soviel aber darf auf Grund unserer bis jetzt erlangten Kenntnisse angenommen werden, daß ebenso wie es in der Natur keine Fauna ohne Flora und keine Flora ohne Fauna gibt, so auch in den Erdölen ebensowohl die Reste tierischen als pflanzlichen Lebens zu erblicken sind und daß je nach örtlichen und klimatischen Verhältnissen mehr das eine oder mehr das andere Material den Hauptteil des Substrates für die Bildung des Erdöls abgegeben hat. Immer aber werden es in der Hauptsache Fettstoffe gewesen sein.

### Schlußfolgerungen

aus den vorstehenden Untersuchungen.

Die Ergebnisse meiner bisherigen experimentellen Arbeiten im Verein mit denjenigen anderer Fachgenossen dieses Wissensgebietes glaube ich in den folgenden Sätzen zusammenfassen zu können. Ich möchte diese jedoch nicht als definitive Fassung meiner Ansichten festgelegt wissen, denn auf einem Forschungsgebiete, bei dessen weiterer wissenschaftlicher Bearbeitung durch Geologen, Physiker, Chemiker und Biologen noch immer neue Erscheinungen beobachtet und neue Klarstellungen erwartet werden,

<sup>1</sup> Petroleum II S. 851. Sonderausgabe S. 10.

ist zurzeit noch nicht an eine endgültige Fassung zu denken. Es sollen damit nur die wichtigsten Postulate bisheriger Forschung zusammengefaßt und zur Diskussion gestellt werden; auch bieten sie vielleicht Anregung zu weiterer Bearbeitung und Prüfung. — Daß ich mir vorbehalte, die Sätze später nach Sinn und Wortlaut gemäß dem Stande der Erdölforschung zu modifizieren und zu ergänzen, bedarf nach dem eben Gesagten wohl keiner besonderen Rechtfertigung.

I. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwaxse und Waxse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

II. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen.

III. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

IV. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, und also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Waxse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

V. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbau-Zwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist anzunehmen.

VI. Der endgültige Übergang dieser Fett-, Waxs- usw. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien; 1. primär: in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben entweder nach Analogie der Druckdestillation oder unter Wärme-Druckwirkung ohne Destillation in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe); 2. sekundär: in einem darauf



ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexerer Molekeln (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphtenen durch Umlagerung, aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel.

VII. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischung relativ ganz geringer Mengen einer stark aktiven Ölfraction zurückzuführen, deren Hauptbestandteil wahrscheinlich aus Cholesterinen (inkl. Phytosterinen) entstanden ist. Geringe Beimischungen aktiver Substanzen stammen vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren usw.

20 37026 8 031

BLB Karlsruhe





