

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

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

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

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

Obgleich Engler schon früher¹⁾ 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 1/2° 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 Dampfstrom 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° 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° 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° C. an waren die Fraktionen reichlicher vorhanden. Mit steigender Temperatur wurde die Farbe immer dunkler und ging schliesslich in rot über. Bei 300° 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° — 180° . 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° — 177° C. übergehen. Es würde den Collidinen ein Stickstoffgehalt von 11.57 % entsprechen. Der für die Fraktion 140° — 180° C. gefundene Stickstoffgehalt von 12.11 % kann ungefähr als ein Mittel des Stickstoffgehalts der Lutidine und desjenigen der Collidine angesehen werden. Die über 180° 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 Pyrrollderivaten, 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.
