

bestimmter Zusammensetzung in den Tierkörper gelangen. Zunächst wandert das Baumaterial für den Körper, das durch die Darmzellen ein ganz spezifisches geworden ist, in das Blut, um von hier aus den Körperorganen zur weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. Wir sahen nun, daß bei Insekten die Darmzellen sexuell differenziert sind; die Darmzellen ihrerseits arbeiten ganz spezifisch, werden wohl also auch bei ♂♂ und ♀♀ spezifische Stoffe ins Blut senden, die bei den Geschlechtern verschieden voneinander sind; kurz, die *Verschiedenheit in der Organisation der Darmzellen zieht eine chemische Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Hämolymphe nach sich*. Die Hämolymphe gibt ferner ihre spezifischen Eiweißprodukte an die einzelnen Körperorgane ab, die daraus die nötigen Bestandteile für ihren Aufbau entnehmen; es werden sich also auch in den Körperorganen chemische Verschiedenheiten bei beiden Geschlechtern finden. Es resultiert somit mit einem Wort aus den Tatsachen die Endfolgerung, daß *abgesehen von den Geschlechtsdrüsen bei den Insekten die gesamten übrigen Körperteile, das sog. „Soma“ (vom griechischen Wort σωμα = Leib, Körper), eine sexuelle Differenzierung aufweist, eine Differenzierung, die von primären Unterschieden im Stoffwechsel abhängig ist.*

## Die Herkunft des Petroleums<sup>1)</sup>.

Von Robert Potonié, Berlin.

Ähnlich, wie man früher über den Ursprung der Kohlen dachte, so denkt man zuweilen heute noch von der Herkunft des Petroleums. Auch das Petroleum soll nicht aus Lebewesen entstanden sein. So waren mehrere Forscher der Meinung, das Erdöl sei ein Produkt des Erdinneren. Ein anderer Gelehrter vervollständigte diese Ansicht und vermutete, im Erdinneren befänden sich Kohlenstoffverbindungen und wo diese mit Wasser zusammenträfen, da entstehe das Petroleum. Es ist A. v. Humboldt, der diese Idee angeregt hat. Noch niemals ist aber festgestellt worden, daß die Bedingungen, die eine solche Entstehungsweise des Petroleums fordert, in der Natur in großem Maßstabe gegeben sind. Auch beweist die Chemie, daß das Petroleum nicht nur Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch Schwefel und Stickstoff enthält.

Trotzdem man also von vornherein die Unwahrscheinlichkeit solcher Hypothesen erkennt, seien doch einige der Experimente angedeutet, auf die sich eine modernere Theorie der anorganischen Entstehung des Petroleums stützt<sup>2)</sup>. Drei berühmte Chemiker Berthelot, Mendelejeff und Moissan haben diese Versuche angestellt.

<sup>1)</sup> Vgl. namentlich Potonié, H., Die Entstehung der Steinkohle (1910).

<sup>2)</sup> Wulff, G., Über den Ursprung des Erdöls (1912).

Acetylen, ein bei normaler Temperatur gasförmiger Kohlenwasserstoff, gab beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter erhöhtem Druck ein flüssiges Kondensat (Benzol); so daß die genannten Gelehrten annahmen, daß unter ähnlichen Bedingungen auch das Erdöl tief im Erdinneren durch vulkanische Einwirkungen entstanden sein könnte. Die spezifischen Eigenschaften vieler Bestandteile des natürlichen Erdöls, das ein Gemisch von leicht flüchtigen, niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, bis zu den zähflüssigen, hochsiedenden Verbindungen (Maschinen- und Schmierölen) und auch noch festere Körpern von Butter- und Wachsconsistenz darstellt, ließen sich durch die erwähnten Laboratoriumsversuche auch an dem künstlichen Erdöle nachweisen. Auch die Möglichkeit des Ursprungs des Acetylens aus anorganischer, mineralischer Materie wurde experimentell nachgewiesen. Das Gas soll durch innere Umsetzung, durch Polymerisation bei hohen Temperaturen und gewaltigem Drucke zu natürlichem Erdöl verdichtet worden sein. Die Richtigkeit dieser Hypothese wurde schließlich noch durch die Laboratoriumsversuche zweier bedeutender französischer Forscher Sabatiers und Senderens scheinbar bestätigt, die ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff über fein verteiltes, metallisches Nickel und Eisen streichen ließen, wobei diese Gase im Kontakte mit den Metallen sich zu flüssigem Kohlenwasserstoff verdichteten und bei einer Temperatur bis 100° ein mit dem amerikanischen, bis 200° ein mit dem kaukasischen, bis 300° ein mit dem galizischen Erdöl übereinstimmendes Produkt ergaben.

So bestechend diese Hypothese durch ihre Klarheit auch ist, es fehlt diesem künstlichen Erdöl doch eine wesentliche Eigenschaft, die dem natürlichen zukommt, nämlich die sogenannte optische Aktivität, d. h. die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Außer den Kristallen kommt diese Fähigkeit nur solchen Stoffen flüssigen oder nicht kristallinen Zustandes zu, die der tierische oder pflanzliche Organismus aufgebaut hat.

Dem Chemiker C. Engler in Karlsruhe ist es nun 1889 gelungen, aus tierischem Fett künstliches Petroleum herzustellen, und zwar indem er auf die Fette eine höhere Temperatur und einen ziemlich starken Druck einwirken ließ. Er bediente sich also der Druckdestillation, die in einem von der Außenluft völlig abgeschlossenen Apparat vorgenommen wird, so daß die sich entwickelnden Gase den Druck erzeugen.

Nun handelte es sich nicht nur darum, ähnliche Bedingungen in der Natur aufzusuchen. Die Frage war auch die: Wo kommen in der Natur tierische Ablagerungen vor, die groß genug wären, um den gewaltigen vorhandenen Petroleummengen als Quelle dienen zu können?

Wie auch schon zur Erklärung mancher anderen, zunächst ohne Beziehung dastehenden Tat-

sache der Geologie, glaubte man, wie *Cuvier*, große Katastrophen, riesige Tiersterben annehmen zu müssen. Noch heute ist diese Theorie nicht ganz aus der Literatur geschwunden. *Bertels* gibt uns 1892 eine Schilderung, aus der man erfährt, wie sich der Gelehrte das Zustandekommen eines Massengrabes vorstellt, aus dem dann später Petroleum entstehen könnte. Als erstes wird das Vorhandensein großer Mengen von Meerestieren angenommen, und diese Meerestiere sollen in der Nähe eines sehr steilen Ufers gelebt haben, von dem bei starken Regenfällen mit reißender Gewalt die Schlammassen ins Meer hinabgespült wurden und so unzählige Tiere bedecken mußten.

Wenn andere Gelehrte demgegenüber zu der Meinung hinneigen, die Petrolea seien rein pflanzlicher Herkunft, so ist auch dies — wie wir sehen werden — nicht ganz einwandfrei.

Wenn wir uns umsehen, wo denn heutzutage größere Anhäufungen toter Lebewesen vorkommen, so werden wir zuerst auf die Torflager aufmerksam. Unter dem Torf findet sich häufig noch ein anderes gleichfalls von Lebewesen herstammendes aber weniger allgemein bekanntes Material, der Faulschlamm (das Sapropel, vom griech. *sapros*, *faul* und *pelos*, *der Schlamm*).

Wir wissen, daß der Faulschlamm sowohl aus mikroskopisch kleinen Pflanzen als auch aus winzigen Tieren besteht. Unter den Pflanzen finden sich besonders viel Ölalgen, deren chemische Zusammensetzung der der Tiere ähnlich ist. Diese Bestandteile berechtigen uns — nachdem wir das Ergebnis *Englers* kennen gelernt haben — das Sapropel als Muttergestein des Erdöls in erster Linie in Erwägung zu ziehen; denn der Torf besteht ja in der Hauptsache aus Cellulose, so daß aus ihm kaum Petroleum zu werden vermag. Ja, man darf annehmen, aus jedem Gestein, das sich im Meere absetzt, und in das sich eine gewisse Menge von Organismenresten einlagert, kann Petroleum hervorgehen. Man faßt alle diese Gesteine unter dem Namen Sapropelite zusammen.

Der Faulschlamm ist nicht das Produkt irgend eines komplizierten Zufalls, vielmehr ist seine Entstehung von einer Prosa und Alltäglichkeit, die allein den großen Mengen des vorhandenen Petroleums entspricht. Trotzdem ohne weiteres zugegeben werden muß, daß da, wo die geschilderte Katastrophe vorkommen würde, ebenfalls Petroleum entstehen müßte, so ist es doch ganz offensichtlich, daß solcher Grund einer Petroleumentstehung zu den Ausnahmen zu rechnen ist. Wir sagen also schon jetzt: die Faulschlammgesteine sind die Muttergesteine der Petrolea.

Nun einige Worte über die *Entstehung des Faulschlammes*. Es ist allbekannt, welche Fülle von Lebewesen manche Gewässer in Form von Plankton enthalten. *Schütt* sagt mit Bezug auf diese im Wassertropfen schwebenden Organismen, von denen die Farbe der Gewässer wesentlich abhängt: „Das reine Blau ist die Wüstenfarbe der Hochsee. Dem Grün der Wiesen vergleichbar ist

die Vegetationsfarbe der arktischen Fluten, doch die Farbe üppigster Vegetation des größten pflanzlichen Reichtums ist das schmutzig grünliche Gelb der seichten Ostsee.“ Wir sehen aus dieser Schilderung, wo die Schwebeorganismen am liebsten vorkommen, nämlich da, wo das Wasser am ruhigsten ist. Je stagnierender ein Wasser ist, desto weniger Sauerstoff nimmt es aber aus der Luft in sich auf, und so können dort die absterbenden Lebewesen am schwersten verwesen, d. h. flammenlos verbrennen. Sie setzen sich am Boden des Gewässers ab, und können es mit der Zeit gänzlich füllen.

Man versteht jetzt, warum Faulschlammgesteine so überaus häufig sind. Seit die ersten Lebewesen auf unserer Erde existieren, sind immer wieder die Grundbedingungen zu deren Bildung gegeben gewesen.

Im August, zur Zeit der Wasserblüte, wie man die Periode reichsten Planktonlebens im Volke nennt, werden oft große Mengen winziger Algen ans Land gespült und dort kann der oft grüne Brei aufgelöffelt werden. Untersucht man dieses Material mikroskopisch, so läßt sich gelegentlich feststellen, daß diese Wasserblüte, wie sie z. B. in der Havel vorkommt, fast nur aus einer einzigen Algenart der Gattung *Macrocystis* besteht.

Dieses Material hat *H. Potonié* an *Engler* gesandt, und dieser hat es der Druckdestillation unterworfen. Es bilden sich hierbei aus den 22 % Fett, das die Algen enthalten, Petrolöle. Ein ähnliches Resultat ergibt sich natürlich bei einer Behandlung von Faulschlamm. *Engler* hat eine Temperatur von 350° und darüber angewandt. Der Druck betrug 15—20 Atmosphären.

Bei den mannigfachen Wandlungen der Erdkruste kann ein Faulschlamm lager leicht in tiefere Erdschichten gelangen. Dort wird der Druck ein größerer und auch die Temperatur eine höhere sein. Es kommen also in der Erdkruste Bedingungen vor, die denen der Druckdestillation im Prinzip gleichen. Wenn nun auch die Temperatur, wie sie auf die fossilen Faulschlamm lager einwirkt, für gewöhnlich weit unter dem steht, was wir im Laboratorium anwenden, so muß man sich vergegenwärtigen, daß die höhere Temperatur bei unseren Experimenten nicht petrollbildend, sondern nur reaktionsbeschleunigend wirkt, daß also bei den langen Zeiten, die das natürliche Erdöl zu seiner Entstehung gebraucht hat, keine so hohe Temperatur nötig war. Das heißt, eine bestimmte Temperatur leistet in einer gewissen kurzen Zeit dasselbe, wie eine niedrigere Temperatur in einer längeren Zeit.

Der Faulschlamm zerfällt — wie ja sogar auch der Inhalt unserer Konservenbüchsen — schon bei normalem Druck und bei normaler Temperatur ganz allmählich in seine Bestandteile, so daß es sich für die Erdölentstehung nur darum handelt, daß nicht nur der feste Rückstand des Faulschlammes zusammenbleibt, sondern daß auch

die sich eventuell absaltenden fettartigen Substanzen nicht zerstreut werden, und daß auch gewisse Gase sich nicht verflüchtigen, sondern zusammengehalten werden, um sich wieder verdichten zu können.

Wir müssen uns also weniger für die Größe des Gebirgsdrucks interessieren, als vielmehr für den Grad des durch die umgebenden Gesteine bedingten Abschlusses; dieser ist dann weiter der Grund des entstehenden Gasdrucks.

Fossile, faulschlammhaltige Gesteine, die durch die gebirgsbildende Tätigkeit der Erde nicht in genügende Tiefen geraten sind und deshalb nicht hinreichend abgeschlossen gelagert haben, ergeben denn auch bei ihrer künstlichen Destillation wenig oder gar kein Petroleum.

Es sei hier an die vor einiger Zeit plötzlich im Ögelsee in der Provinz Brandenburg entstandene Insel erinnert<sup>1)</sup>. Sie ist durch die bei der Zersetzung von Faulschlamm entstandenen Gase aufgetrieben worden, und zwar deshalb, weil das Faulschlammgestein des Sees durch Sand bedeckt worden war. Dieser Sand ist von der Spree abgesetzt worden, die ursprünglich nicht durch den Ögelsee floß. Wie Experimente ergeben haben, hindert eine Sanddecke Gase am Entweichen. Eines Tages wurde deshalb der Gasdruck im Ögelsee so groß, daß sich die Gase durch eine kleine Katastrophe einen Ausweg schafften. Hierbei wurde die Insel aufgeworfen. — Wir sehen aus diesem Ereignis, daß Druckdestillationen in der Natur leicht vorkommen können, wo sich Faulschlammgesteine allseitig abgeschlossen finden.

Im Anschluß an die Entstehungsgeschichte der Ögelinsel sind uns manche anderen, mit dem Petroleum in Zusammenhang stehenden „Naturphänomene“ erklärlicher geworden.

Durch ihre „heiligen Feuer“, das sind brennende Quellen leichtflüssigen Erdöls (Naphtha), ist die Umgegend der russischen Stadt Baku, am westlichen Gestade des Kaspischen Meeres, weitbekannt. Es gibt dort auch Naphthafontänen und Schlammvulkane. Die letztgenannten entstehen dadurch, daß die sich ansammelnden Kohlenwasserstoffgase schließlich einen Druck ausüben, der zu gewaltig ist, um nicht die Erdbedeckung an schwächeren Stellen zu durchbrechen. Es kommt deshalb zu Eruptionen dickflüssiger, toniger Schlammassen.

Wo durch Bohrlöcher die Erdölansammlungen angetrieben werden, da strömt Naphtha gewaltsam empor. Oft steigt ein mächtiger Strahl hoch in die Luft. Es entstehen Fontänen, die ununterbrochen springen oder oft auch nur in längeren oder kürzeren Perioden tätig sind.

Der Russe *Sjörgen* erklärt nach einem Auszug, der dem „Neuen Jahrbuch für Mineralogie“

(Bd. II) entnommen sei, diese Erscheinungen folgendermaßen:

Die Erdöl-gase lösen sich in der Naphtha auf, und zwar nach dem bekannten physikalischen Gesetz proportional der Größe des Drucks, mit dem sie auf der auflösenden Flüssigkeit lasten. Wird nun ein subterranees Naphthabassin durch ein Bohrloch erschlossen, so wird die Flüssigkeit durch die Spannkraft der vom Drucke befreiten Erdöl-gase in dieses aufwärts gepreßt und springt mit den Gasen gemengt als Fontäne aus der Öffnung hervor. Der Druck der freien Gase auf den Spiegel der Flüssigkeit ist ein ganz bedeutender; nach einer manometrischen Messung beträgt er auf einen Quadratzoll 166 Pfund. Hierdurch erklärt sich die fabelhafte Vehemenz, mit welcher der Naphthastrahl aus der Bohrlochöffnung aufsteigt, und seine Geschwindigkeit, welche nicht selten 60 bis 70 m in einer Sekunde beträgt.

Zur Erklärung der periodisch springenden Fontänen wird folgendes angenommen: Ist ein Bohrloch in seiner ganzen Länge mit Naphtha gefüllt, so ist es klar, daß der Druck, welcher auf den Flüssigkeitsschichten verschiedener Höhe lastet, ein verschiedener ist, und je nach der Größe des Druckes enthalten diese verschiedenen Schichten verschieden große Mengen von Gasen aufgelöst. Der obere Teil der Flüssigkeitssäule, der sozusagen nur unter dem Drucke der Atmosphäre steht, enthält nur soviel Gase, als dem atmosphärischen Drucke entspricht; in den anderen Teilen der Säule nimmt der Gasgehalt mit der Tiefe zu. Wird nun die obere Säule der Naphtha durch Pumpen aus dem Bohrloch entfernt, so steigt die Naphtha aus den tieferen Schichten nach und wird mit den Gasen, die sich, vom größeren Druck befreit, mit Ungestüm entwickeln, in die Höhe getrieben. Die Eruption beginnt also im oberen Teile des Bohrlochs und pflanzt sich von hier zu tieferen Teilen fort, bis allmählich wieder Ruhe eintritt.

Der Experimentator variiert also bei dem Experiment der künstlichen Petroleumherzeugung im Prinzip nur einen Faktor, er nimmt eine höhere Temperatur zu Hilfe. Täte er dies nicht, so würde er ebenso lange auf das Resultat warten müssen, wie die Petroleumentstehung in der Natur währt.

Da sich häufig Petroleumquellen in der Nähe von Steinsalzlagerstätten gefunden haben, so lag die Vermutung nahe, Salze hätten die Fähigkeit, den Prozeß der Petroleumentstehung zu befördern. Diese Vermutung besaß in noch einer anderen Tatsache eine weitere Stütze: Faulschlammgesteine, die viel mineralische Substanz enthalten, ergeben nämlich bei der Destillation oft mehr Petroleum als reine Faulschlammgesteine.

Hier sei auf Versuche von *Bergius* hingewiesen, dem es gelungen ist, eine einwandfreie

<sup>1)</sup> Potonié, H., Eine im Ögelsee plötzlich neu entstandene Insel. Jahrb. d. Kgl. Preuß. Geol. Landesanst. 1911.

künstliche Kohle herzustellen<sup>1)</sup>. *Bergius* setzte dem Holz, aus dem er seine Kohle herstellte, Wasser zu, da auch die natürlichen Kohlen stets in Gegenwart von Wasser entstehen. Als nun *Bergius* nach Beendigung seines Experiments das zurückbleibende Wasser ansah, da fand er, daß in diesem in feinsten Verteilung, also in kolloidaler Lösung, dieselben Fette vorhanden waren, aus denen *Engler* sein Petroleum hergestellt hat. Sicherlich würde *Bergius* weit mehr von solchen Fetten gefunden haben, wenn er seine Kohle aus Faulschlamm oder aus Algen fabriziert hätte. Als er nun diesem fetthaltigen Wasser Salzlösung zusetzte, da fielen — wie dies der Elektrolytwirkung entspricht — die kolloidal gelösten Fette aus.

An diese Beobachtung knüpft *Bergius* die Vermutung, daß diese fettartigen Verbindungen unter natürlichen Verhältnissen mit dem lösenden Wasser an ein Salzlager transportiert werden können. Während dann das Wasser durch das Salzlager versickert, fallen die ausgeschiedenen Fettstoffe unter Kohlensäureabscheidung dem freiwilligen Zerfall anheim, der zum Petroleum führt.

Betrachten wir diese Vermutung etwas genauer.

In dem Wasser, das den Faulschlamm durchsetzt, lösen sich die beim Selbstzersetzungsprozeß des Faulschlammes entstehenden Fettstoffe kolloidal. Sind aber in diesem Wasser bereits irgendwelche Mineralien gelöst, so werden sich die Fette nur noch wenig oder gar nicht lösen können. Die kolloidale Lösung wird eine um so unvollkommenere sein, je mehr mineralische Substanz das Wasser gelöst enthält. Seien es nun diese oder jene gelösten Stoffe, sie werden diffundieren, das heißt, sie werden sich nicht nur gleichmäßig in dem Wasser verteilen, das den Faulschlamm durchsetzt, sondern sie werden sich auch in der Flüssigkeit ausbreiten, die das Faulschlamm lager umgibt<sup>2)</sup>. Und in demselben Maße, wie sich durch diesen Vorgang die Lösung innerhalb des Faulschlamm lagers verdünnt, werden sich neue Bestandteile in dem Wasser lösen.

Sind also in dem Wasser eines Faulschlamm lagers gar keine oder nur wenige Mineralien enthalten, so werden sich darin die Fette verteilen. Diese Fette könnten dann diffundieren und so allmählich das Faulschlamm lager verlassen. Wo sie dann mit Salzen zusammenkommen würden, da müßten sie, wie das Experiment von *Bergius* zeigt, ausfallen, es müßte sich eine Fettablagerung bilden, die dann im Laufe der Zeit zu Petroleum werden würde. Dies wäre eine Erklärung des Auftretens von Petroleumquellen in der Nähe von Salzlager.

Denken wir demgegenüber den anderen Fall zu Ende, nämlich den eines Vorhandenseins grö-

ßerer Mengen gelöster Mineralien in dem Wasser, das den Faulschlamm durchsetzt. Es ist ohne weiteres klar, daß die festen Fette in diesem Fall nicht den Faulschlamm verlassen können. Die Fette werden innerhalb des Faulschlammes zu Petroleum werden müssen, wie dies die mineralhaltigen Faulschlammgesteine ja auch zeigen. Gewisse unserer größten Petrolvorkommen, wie z. B. dasjenige Ohios und Indianas im dortigen silurischen Treutontkalk, nehmen denn auch noch heute den Ort ihrer Entstehung ein. Hier sind die Fettstoffe also an Ort und Stelle zu Petroleum geworden; wahrscheinlich weil sie durch die Salze des Meerwassers vor Lösung und Diffusion bewahrt blieben.

Das häufige Auftreten von Petroleum in der Nähe von Steinsalzlager kann aber noch einen speziellen Grund haben. Wir haben gesehen, daß sich ganz besonders mächtige Lager von Faulschlammgesteinen in den Buchten salzhaltiger Meere bilden können. Dieselben ruhigen Wasserstellen, die eine Entstehung von Faulschlamm begünstigen, ermöglichen aber auch die Entstehung natürlicher Salzärten.

Wo man das Petroleum in flüssigen Ansammlungen außerhalb der Sapropelitlager findet, da ist aber auch an eine Verdichtung von Gasen zu denken, wie sie oben angedeutet wurde. Hierzu müßten sich bestimmte Gase, die sich im Sapropelitlager gebildet haben, anderswo als Petroleum wieder niedergeschlagen haben. Daß die Bedingungen hierzu in der Natur leicht vorkommen können, hat uns schon die Ögelinsel gezeigt.

So oder so wird sich das Petroleum schließlich an den Stellen des geringsten Gebirgsdrucks sammeln. Dies zu veranschaulichen, sei ein kleines Experiment mitgeteilt, das *Lohest* 1905 gemacht hat. Er hat weiches Gestein übereinander geschichtet und in der Mitte zwei dünne Lagen von Fett eingeschaltet. Die Wände des Gefäßes, in dem er sein Experiment ausführte, waren beweglich. Nachdem also in der angedeuteten Weise das Gefäß gefüllt war, wurden zwei Wände des Gefäßes einander genähert. So wurde durch seitlichen Druck ein gebirgsbildender Vorgang nachgeahmt, wie er durch die allmähliche Schrumpfung der sich abkühlenden Erdkugel bedingt wird. Der geringste Gebirgsdruck ist in dem Kamm der entstehenden Falten vorhanden. Schneidet man diese wie ein Brot in senkrechter Richtung durch, so sieht man, daß sich das Fett besonders an der höchsten Stelle des Sattels angesammelt hat, die ihm zugänglich war. Wenn sich irgendwo eine Spalte gebildet hat, so ist das Fett auch dorthin gedrungen. Auf jeden Fall zeigt uns dieses Experiment, wie sich ein einmal entstandener Fettstoff oder auch schon das Petroleum an bestimmten Stellen ansammeln kann. Dasselbe ist auch mit den Gasen der Fall, wie die Ögelinsel beweist. Sie können sich an solchen Stellen zu Flüssigkeiten verdichten oder aber in bereits vorhandener Flüssigkeit lösen.

<sup>1)</sup> *Bergius*, Die Anwendung hoher Drucke usw. 1913.

<sup>2)</sup> *Liesegang*, Geologische Diffusionen, 1913.

*Zusammenfassung:*

Die Sapropelite sind die Muttergesteine der Petrolea.

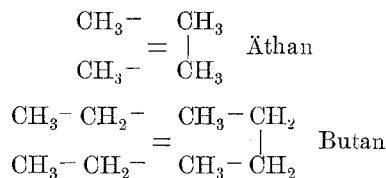
Für gewöhnlich werden sich die bei der Selbstzersetzung jedes Sapropelits entstehenden Ausgangsstoffe der Petrolea nur dann ansammeln, wenn das Sapropelit hinreichend *abgeschlossen* lagert. Wie tief es liegt, ist gleichgültig. Die Mitwirkung hoher Temperaturen ist bei der Entstehung der Petrolea nicht Bedingung.

## Die Existenz freier Radikale und die Bedeutung der Arbeiten von M. Gomberg.

Von Prof. Dr. H. Großmann, Berlin.

Man hat die organische Chemie nicht mit Unrecht als die Chemie der Radikale und ihrer gegenseitigen Beziehung zueinander bezeichnet. Unter Radikalen versteht man in der organischen Chemie bekanntlich seit 1815 Verbindungen mehrerer Elemente, welche sich in ihren Reaktionen wie die einfachen Elemente verhalten. Der französische Chemiker *Gay Lussac* entwickelte nämlich in diesem Jahre die Bedeutung des Radikalbegriffs zum erstenmal an dem Cyan, das in seinen chemischen Reaktionen große Ähnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod zeigt. *Gay Lussac* machte auch die Annahme, daß das Cyan als freies Radikal existenzfähig sei, was die späteren Forschungen übrigens nicht bestätigt haben. Die Radikaltheorie wurde dann vor allem durch die klassische Arbeit von *Liebig* und *Wöhler* über das Benzoylradikal wesentlich gefördert, denn hier konnte aufs deutlichste gezeigt werden, wie ein Radikal bei chemischen Reaktionen selbst komplizierter Art unverändert bleiben kann. *Wöhler* und *Liebig* haben sich allerdings über die Möglichkeit der Existenz freier Radikale nicht ausgesprochen. Einen wesentlichen Fortschritt bildeten dann in den Jahren 1839—40 die berühmten Arbeiten von *Bunsen* über das Kakodyl. *Bunsen* glaubte durch seine Arbeiten die Existenz eines freien Radikals bewiesen zu haben, das in der Verbindung Kakodyl  $\text{AsC}_2\text{H}_6$  selbst enthalten ist. In den Jahren 1849—50 versuchten *Frankland* und *Kolbe* die einfachsten organischen Radikale Methyl  $\text{CH}_3$ —Äthyl  $\text{CH}_3$ — $\text{CH}_2$  usw. durch die Einwirkung von Zink auf Alkalijodide bzw. durch Elektrolyse dem Natriumsalze, der Essigsäure, Propionsäure usw. zu erhalten. Vergeblich machten schon damals allerdings die französischen Chemiker *Gerhardt* und *Laurent* darauf aufmerksam, daß die Molekularformeln dieser sogenannten freien Radikale verdoppelt werden müssen. Bis zum Jahre 1865 war jedoch die Anschauung von der Existenz der freien Radikale Methyl, Äthyl usw. allgemein unter den Chemikern. In diesem Jahre aber zeigte *Schorlemmer*, daß die angeblich freien

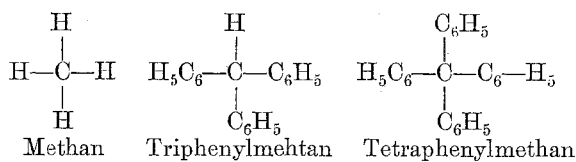
Radikale Methyl und Äthyl in Wahrheit nichts anderes waren als die gesättigten Kohlenwasserstoffe Äthan und Butan.



Seit dieser Zeit hat die Frage nach der Existenz freier Radikale fast völlig geruht, bis zur Entdeckung des Triphenylmethyls durch *M. Gomberg* im Jahre 1897. An das Triphenylmethyl und seine analogen Verbindungen aber hat sich nicht nur eine lebhaft theoretische Diskussion geknüpft, sondern auch eine höchst umfangreiche praktische Experimentalarbeit, die von den Chemikern fast aller Länder eifrig betrieben worden ist. Die wissenschaftliche Bedeutung der hervorragenden Experimentalarbeiten von *Gomberg* erscheint heute nach dem wohl endgültigen Siege seiner Anschauungen als eine außerordentlich große, und mit vollem Recht hat ihm daher die New Yorker Sektion der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft am 6. März 1914 die goldene *William H. Nichols*-Medaille in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Verdienste überreicht.

Im folgenden soll nun an der Hand eines von *Gomberg* selbst herrührenden Vortrags über die Existenz der freien Radikale, welchen er bei Empfang dieser Auszeichnung gehalten hat, versucht werden, die große wissenschaftliche Bedeutung seiner Arbeiten auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen.

Die Arbeiten *Gombergs* gehen aus von der Tatsache, daß lange Zeit zahlreiche Versuche vergeblich unternommen worden sind, aus dem früh bekannten Triphenylmethan das entsprechende Tetraphenylmethan herzustellen.



Man glaubte allgemein, daß diese letztere Verbindung außerordentlich unbeständig und auch unter gewöhnlichen Umständen kaum existenzfähig sei. Im Jahre 1897 versuchte nun *Gomberg*, mit Erfolg das schön kristallisierte und ganz beständige Tetraphenylmethan vom Schmelzpunkt  $280^\circ$  und Siedepunkt  $430^\circ$  herzustellen, und gleichzeitig unternahm er Versuche, das nächst höhere Homologe dieser Verbindung, das sogen. Hexaphenyläthan zu gewinnen. Er ließ auf Triphenylchlormethan nach bekannten Methoden Metalle wie Silber, Quecksilber, Zink, Natrium einwirken in der Erwartung, in normaler Reaktion das Hexaphenyläthan zu erhalten: