

Ueber den chemischen Bestand des Oelschieferbitumens von Meride im Kanton Tessin

Autor(en): **Hradil, Guido / Almasy, Felix**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **18 (1938)**

Heft 1

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-17101>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ueber den chemischen Bestand des Oelschiefer-bitumens von Meride im Kanton Tessin

Von *Guido Hradil* (Innsbruck) und *Felix Almasy* (Zürich)

Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen des Gesteinsbitumens, die in letzter Zeit besonders durch die Entdeckung der in demselben enthaltenen organischen Abbaustoffe wie der Porphyrine (4, 7, 19 bis 21) wesentlich gefördert worden sind, haben uns veranlasst, in der durch diese Befunde vorgezeichneten Arbeitsrichtung weiterzuschreiten. Als Gegenstand der Untersuchung diente auch diesmal wieder der Ölschiefer von Meride, der durch seine reiche, kürzlich sorgfältig erforschte Fauna, insbesondere durch seinen Reichtum an Vertretern der Grosstierwelt Aussicht bot, in seinem organischen Bestand weitere ähnliche Stoffe erkennen zu lassen.

Die zur Untersuchung verwendeten Proben von Ölschiefer stammen aus der paläontologischen Sammlung der Universität in Zürich, und zwar aus der unmittelbaren Nachbarschaft von Gross-tierfunden.

In einer früheren Arbeit (7) wurde gezeigt, dass Pyridin- und Chloroformextrakte bituminöser Schiefer bei der fluoreszenz- und absorptionspektrographischen Untersuchung einige typische Banden erkennen lassen, welche den Schluss auf die Anwesenheit von Porphyrinen gestatten. Eingehende Untersuchungen von TREIBS (19, 20, 21) erbrachten den Nachweis, dass die stärksten Absorptionsbanden der Schieferextrakte durch Vanadinkomplexsalze des Desoxophyllerythrins und des Desoxophyllerythro-ätioporphyrins verursacht werden sowie durch ein (nicht in allen Schiefen gefundenes) gegen Luft-sauerstoff stabiles und relativ langwellig absorbierendes Hämochromogen, dem anscheinend das Mesoätiohämin als prosthetische Gruppe zugrunde liegt. Die Fluoreszenzbanden, welche von DHÉRE und HRADIL (7) im Pyridinextrakt des bituminösen Schiefers von Meride festgestellt worden sind, schreibt TREIBS unter Bestätigung und Präzisierung der von den ersten Autoren geäusserten Ansicht dem Desoxophyllerythro-ätioporphyrin zu.

Die Fortführung der spektrographischen Untersuchung des Schiefers von Meride auf verbreiteter methodischer Grundlage schien uns als

Vorbereitung einer eingehenden, chemischen Erforschung der bituminösen Schiefer von Interesse, wobei aus naheliegenden Gründen auch das ultraviolette Gebiet einbezogen werden sollte. So haben wir uns vor allem die Aufgabe gestellt, die mittelst verschiedener Trennungsmethoden erhaltenen Fraktionen dieses Schiefers gesondert optisch zu untersuchen. Zur Kennzeichnung des absorptiven Verhaltens der Einzelfractionen ist an Stelle der visuellen oder spektrophotographischen Bestimmung der Bandenlagen und subjektiven Intensitätsschätzung die objektive Ermittlung der Extinktionskurve in das Arbeitsprogramm aufgenommen worden.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir zunächst einen Chloroformextrakt des feingepulverten Schiefers, der durch fünftägiges Ex-

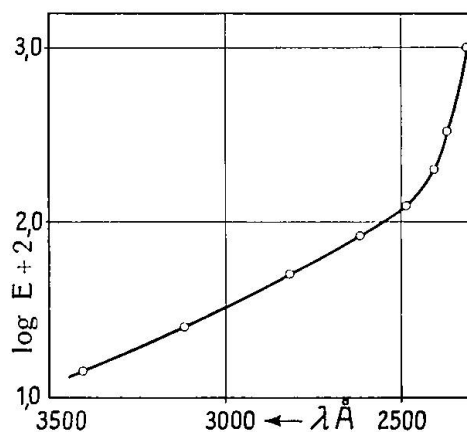


Fig. 1

trahieren im Soxhletapparat erhalten wurde. Das sichtbare Absorptionsspektrum dieses Auszuges lässt die bereits bekannten Banden 6100, 5750, 5350 und 4950 Å erkennen, wovon 5750 und 5350 Å nach TREIBS dem erwähnten Vanadinkomplexsalz zugehört, 6100 Å von ihm noch nicht gedeutet werden kann und 4950 Å geringen Mengen grüner Farbstoffe zugeschrieben wird, die kein Komplexmetall enthalten.

Das Fluoreszenzspektrum des Chloroformauszuges ist relativ schwach und zeigt erst bei langandauernder Exposition (Hg Bogen ohne Lichtfilter) eine breite Bande im Blau. Die Porphyrinfluoreszenz wird im Chloroformauszug nicht beobachtet.

Durch chromatographische Analyse (22) ist dieser Extrakt in eine Anzahl Fraktionen zerlegt worden, die getrennt zur spektrophotographischen Untersuchung gelangten. Als Adsorbens diente Aluminiumoxyd Brockmann. Der Chloroformauszug wurde vor der Adsorption mit Hexan im Verhältnis 1:10 verdünnt. Die Entwicklung erfolgte nass, mit Hexan-Chloroformgemischen steigenden Chloroform-

gehaltenes. Im Filtrat fingen wir zunächst drei Fraktionen auf, die völlig farblos waren und deren ultraviolette Extinktionskurve lediglich einen flachen Anstieg gegen Sichtbar zeigt. Diese Lösungen geben keine Fluoreszenz im Sichtbaren oder im Ultraviolett. Als nächste Fraktion wurde eine schwach gelb gefärbte Lösung aufgefangen, die der braunroten Zone der Porphyrinkomplexe in geringem Abstand voranlief. Diese Fraktion erwies sich bei der fluoreszenzspektrographischen Prüfung als der Träger der blauen Fluoreszenz der Chloroformauszüge des Schiefers. Die Extinktionskurve¹⁾ dieser Fraktion (Fig. 1) zeigt einen zunächst allmählichen und erst von etwa 2500 Å an steilen Extinktionsanstieg gegen das

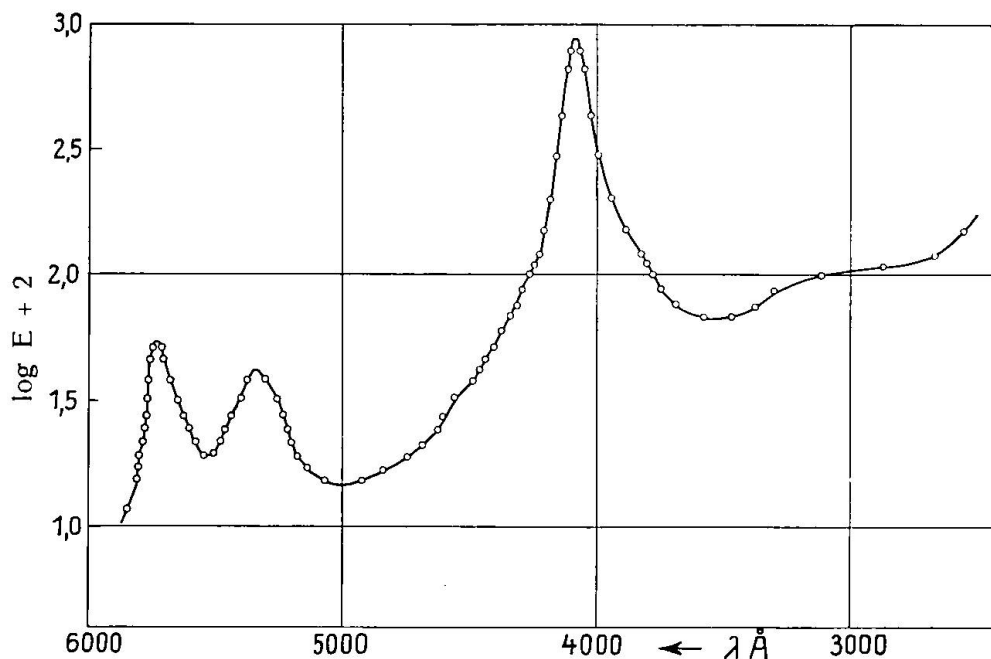


Fig. 2

kurzwellige Ultraviolett und lässt demnach erst im letzteren Bereich selektive Absorption erkennen. Auffallend ist der eigenartige, etwa an Perubalsam erinnernde Geruch des öligen Trockenrückstandes dieser Fraktion. Zur Isolierung des zugrundeliegenden Körpers sollen grössere Ansätze in Angriff genommen werden.

Die fünfte Fraktion der chromatographischen Entwicklung wurde als tiefrote Lösung aufgefangen. Nach mehrfach wiederholter Adsorption und Entwicklung ergab diese Fraktion in optisch reinem Hexan gelöst (6), die auf Fig. 2 dargestellte Extinktionskurve. In

¹⁾ Die Aufnahme der Extinktionskurven erfolgte mit dem rotierenden zentrischen Sektor (16) und einer Punkt-Wasserstofflampe (17). Auf den Diagrammen bedeutet: $\log E + 2 = \log \left[\frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J} \right] + 2$.

der Richtung von Rot gegen Ultraviolett fortschreitend erkennt man die beiden sichtbaren Banden 5730 und 5340 Å des TREIBS'schen Vanadin-Porphyrinkomplexes. Die sehr intensive Bande 4075 Å stellt die Hauptbande dieses Spektrums dar, in der Art der γ Bande des auch im übrigen Verlauf ähnlichen Oxyhämoglobinspektrums, und übertrifft die erwähnten sichtbaren Banden um ein Vielfaches an Intensität. Der weitere Verlauf der Kurve gegen Ultraviolett zeigt keine besonderen Merkmale. Die fünfte Fraktion ergab kein Fluoreszenzspektrum, in Übereinstimmung mit TREIBS' Feststellung, dass die Vanadin-Porphyrinkomplexe nicht fluoreszieren.

Die weiteren Fraktionen wiesen mehr oder minder braune Farbe auf und zeigten keinerlei charakteristische spektrale Eigenschaften. Das fest an das Aluminiumoxyd gebundene saure Vanadin-Komplexsalz (vgl. 20)) wurde bisher in unsere Untersuchung nicht einbezogen.

Im Gegensatz zum Chloroformauszug zeigen Pyridinauszüge des Merideschiefers typische Fluoreszenzbanden im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums. Wie die Abbildungen 1, 1a und 2, 2a der Tafel und die Mikrophotogramme der Fig. 3 erkennen lassen, findet man im Rohextrakt gepulverter Schieferproben, die unter Verwendung von Pyridin purissimum Merck (dieses Pyridin zeigt im Gegensatz zu weniger reinen Produkten keine Fluoreszenz im Sichtbaren) extrahiert wurden, je nach dem Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve der verwendeten photographischen Platten bedeutende Unterschiede des Fluoreszenzspektrums. So zeigt das Spektrum, welches auf Ilford long range Platten (2000—8000 Å) aufgenommen wurde, infolge der breiten Grünücke dieser Platten die Banden 5590 und 5070 Å nicht, welche im Spektrum, das wir mit Agfa Isopan Platten erhalten haben, deutlich zu sehen sind. Andererseits ermöglichte die Verwendung der ersteren Plattensorte die Aufnahme der Banden 6300, 6435 und 6695 Å, welche mit Hilfe der Agfa Isopan Platten nicht aufgenommen werden konnten. Die breite blauviolette Fluoreszenzbande des Pyridinauszuges erscheint übereinstimmend auf verschiedenen Plattensorten, was in Anbetracht des in diesem Gebiet ausgeglichenen Verlaufes der spektralen Empfindlichkeit zu erwarten war. Eine weitere (schwache) Fluoreszenzbande des Pyridinextraktes erhält man bei etwa 2900 Å. Während diese fluoreszenzspektrographischen Ergebnisse darauf hinweisen, dass ausser dem von den eingangs erwähnten Autoren nachgewiesenen Desoxophyllerythro-ätioporphyrin auch andere Körper von porphyrinähnlicher Fluoreszenz im Meride-Schiefer

enthalten sein dürften, zeigt das Absorptionsspektrum des Pyridinauszuges lediglich eine einzige schwache Bande bei 6205 Å, die auf die Gegenwart von Porphyrinen schliessen liesse.

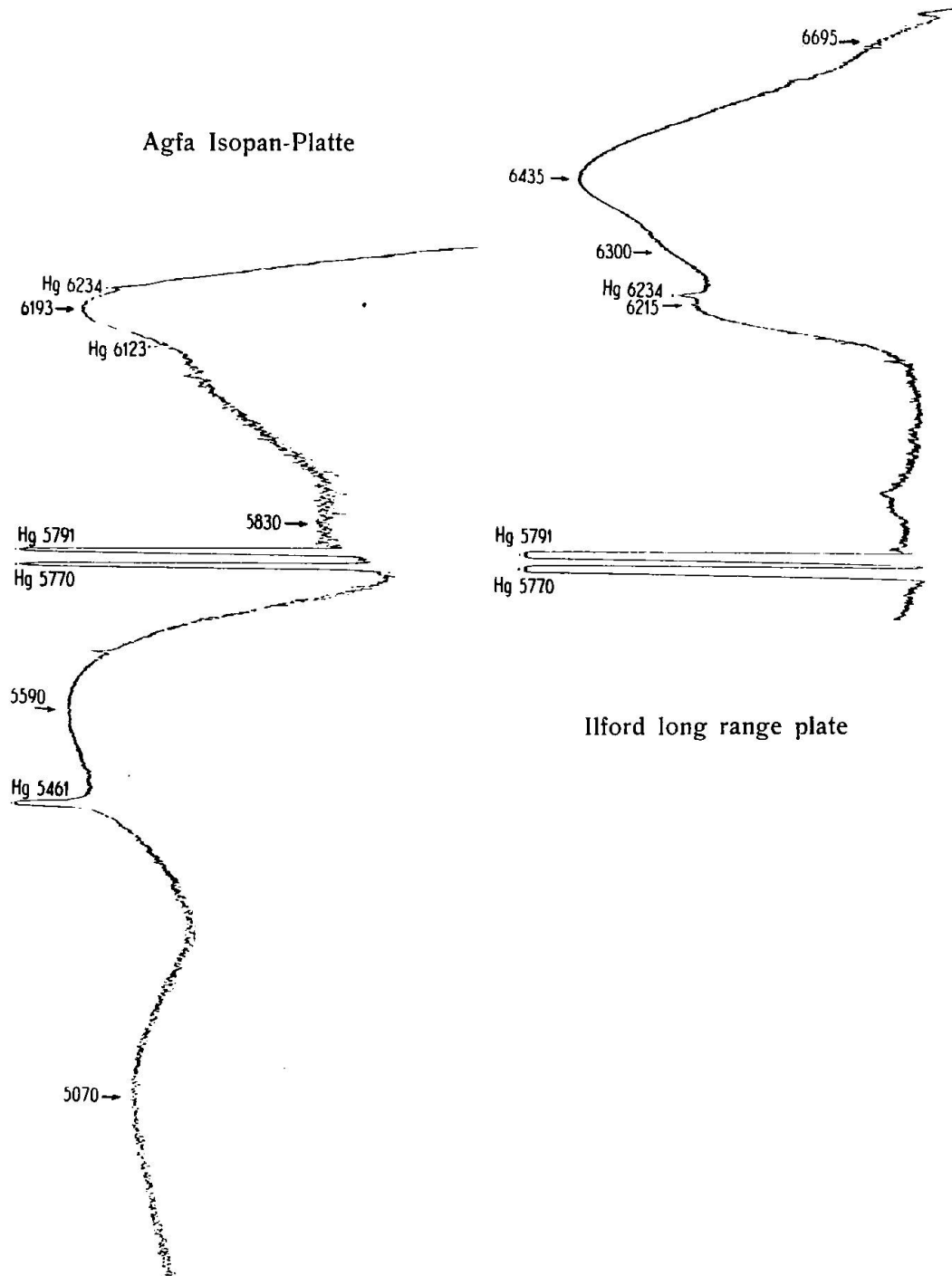


Fig. 3

Zur weiteren Charakterisierung der spezifisch absorbierenden bzw. fluoreszierenden Bestandteile des Meride-Schiefers haben

wir den Pyridinextrakt mittels der von dem einen von uns angegebenen Methode der Spektrochromatographie untersucht (1). Bei der Abbildung eines fluoreszierenden Chromatogrammes (vgl. 22) auf dem Spalt eines Spektrographen liefern die einzelnen spezifisch fluoreszierenden Adsorptionszonen des Chromatogrammes eine Anzahl übereinandergelagerter Fluoreszenzspektren, die der Säule im Sinne einer Abbildung entsprechen. — Falls man ein flach prismatisches Adsorptionsrohr verwendet (Schichtdicke 1 mm) und dieses von hinten mittels einer abgeblendeten Soffitenlampe beleuchtet, kann in entsprechender Weise das unterschiedliche absorptive Verhalten der einzelnen Zonen des Chromatogrammes spektrographisch festgehalten werden. Die beiden Arten von Spektralaufnahmen werden als Fluoreszenz- und Absorptionsspektrochromatogramme bezeichnet.

Zur Aufnahme der Spektrochromatogramme des Pyridinauszuges vom Merideschiefer wurde der Rohextrakt zunächst durch eine Al_2O_3 -Säule filtriert, wobei am obersten Ende der Säule eine braungüne Zone fest adsorbiert blieb, während beim Nachwaschen mit Pyridin ein rotes Filtrat aus der Säule austrat. Dieses ist bei 110° zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig Chloroform aufgenommen worden. Nach Versetzen der Chloroformlösung mit dem 30fachen Volumen an Hexan ist die Lösung durch die erwähnte flachprismatische Säule von Al_2O_3 filtriert worden. Die am oberen Ende der Säule zurückgehaltene rotbraune Adsorptionszone wurde mit einem Gemisch von Hexan und Pyridin (20:1) entwickelt, wobei im Gegensatz zur Entwicklung mit Hexan-Chloroformgemischen keine schmalen, zackigen Schichten auftraten, sondern breite, diffuse Zonen erhalten werden konnten, die sich für die spektrochromatographische Aufnahme gut eignen. Die beiden Abbildungen 3 und 4 der Tafel zeigen deutlich, in welcher Weise die einzige selektiv absorbierende Zone des Chromatogrammes, nämlich die des Vanadin-Porphyrinkomplexes (durch Pfeil markiert), oberhalb der Zonen der fluoreszierenden Schieferbestandteile zu liegen kommt. Der genaue Vergleich der beiden Spektrochromatogramme der Säule gelingt leicht unter Benutzung der Marken a, b und c. Die Spektrochromatogramme wurden in einem Stadium der Entwicklung aufgenommen, in dem die einzelnen fluoreszierenden Zonen noch wenig getrennt erscheinen. Die orange-rote Bande des freien Porphyrins liegt indessen bereits in der oberen Hälfte der Zone der grün und blau fluoreszierenden Anteile. Bei fortgesetzter Entwicklung können diese einzelnen Fraktionen getrennt werden, worüber wir an anderer

Stelle näher berichten wollen. Hier sollte vorläufig gezeigt werden, wie unter Zuhilfenahme der Spektrochromatographie eine genaue Kenntnis der Einheitlichkeit sowie der relativen Lagerung der verschiedenen spezifisch absorbierenden bzw. fluoreszierenden Adsorptionszonen des Pyridinextraktes vom Merideschiefer erhalten wird.

Um diesen Schiefer auch in Hinsicht auf seine leichter flüchtigen Bestandteile absorptionsspektrographisch zu untersuchen, die technisch von Interesse sind, gingen wir folgendermassen vor:

Zur spektrographischen Prüfung der Einzelfractionen der Hochvakuumdestillation wurde eine Anordnung verwendet, die es gestattet, das Absorptionsspektrum der Fractionen im Dampfzustand

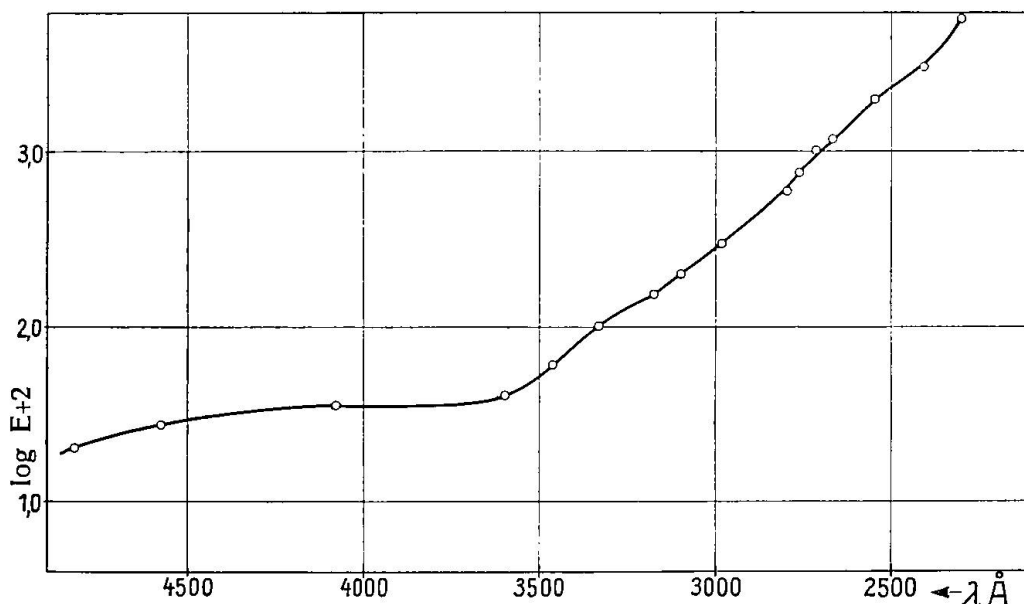


Fig. 4

während der Destillation aufzunehmen (Beschreibung der Methodik siehe (1)). Bei dieser Untersuchung fanden wir, dass bis zur höchsten erreichten Temperatur von 296° keine im Sichtbaren oder im näheren Ultraviolett selektiv absorbierenden Substanzen überdestillieren. Abb. 5 der Tafel gibt eine Anzahl der erhaltenen Dampfspektren wieder. Sie lässt das Fehlen von Banden deutlich erkennen und zeigt, wie die Grenze der Totalabsorption mit steigender Temperatur allmählich gegen Rot fortschreitet. Die aufgefangenen Kondensate wurden zur Kontrolle nochmals lösungsspektrographisch untersucht, und zwar sind in Anbetracht des unspezifischen Absorptionsverlaufes alle Fractionen gemeinsam in Hexan gelöst spektrophotometrisch aufgenommen worden. Die erhaltene Extinktions-

kurve, Fig. 4, lässt, wie zu erwarten war, keine Banden erkennen und bestätigt das Ergebnis der Dampfaufnahmen.

TRAXLER (18) gelangte bei der absorptionsspektrographischen Untersuchung von Asphaltproben zu analogen Feststellungen, da er gleichfalls keine Bandenabsorption finden konnte.

Herrn Prof. Dr. H. v. HALBAN, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Prof. Dr. A. KRUPSKI, der uns durch die Überlassung von Apparaten unterstützte, sprechen wir unsern Dank aus. Herrn Prof. Dr. B. PEYER, gleichfalls in Zürich, verdanken wir die Überlassung von Material.

Im chemischen Institut der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. PHILIPPI) wurden einzelne der Extrakte hergestellt, wobei wir uns der Hilfe des Herrn Dr. MORSCH zu erfreuen hatten, denen wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

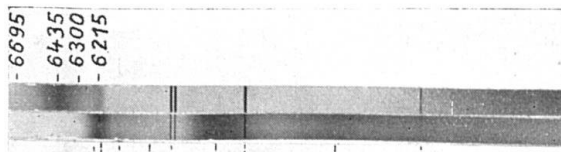
Literaturverzeichnis

(Erhebt auf Vollständigkeit keinen Anspruch.)

1. ALMASY, F., Bioch. Zeitschr. 291, 421, 1937.
2. ASCHHEIM, S. und HOHLWEG, W., Über das Vorkommen östrogenen Wirkstoffe im Bitumen. Deutsche Medizinische Wochenschrift. Bd. 1, S. 12, 1933.
3. BARLOT, J., Sur les Constituants chimiques des Schistes Bitumineux. 67^{ème} Congrès des Soc. Savantes 1934.
4. BARLOT, J. et HRADIL, G., Nouvelles Recherches sur la Constitution chimique des Schistes Bitumineux. 14^{ème} Congrès de Chimie Industrielle. Paris, Octobre 1934.
5. — Nouvelles Recherches sur la Constitution et l'Origine des Schistes Bitumineux et des Pétroles. Bull. de la Soc. d'Histoire Nat., Doubs, No. 44, 1934.
6. CASTILLE, A. et HENRI, V., Bull. Soc. Chim. Biol. 6, 299, 1924.
7. DHÉRÉ, CH. und HRADIL, G., Fluoreszenzspektrographische Untersuchungen an Ölschiefern. Schweiz. Min. Petr. Mitt. Bd. 14, 1934.
8. FRAUENFELDER, A., Beiträge zur Geologie der Tessiner Kalkalpen. Eclogae Geol. Helv. Vol. 14, 1916.
9. HEIM, ARNOLD, Die Untersuchungen des Asphaltes im Dep. Du Gard. Eclogae Geol. Helv. Vol. 17, 1923.
10. HRADIL, G., Zur Petrographie der Bitumenmergel von Meride am Luganersee. Schweiz. Min. Petr. Mitt. Bd. 12, 1932.
11. — Fluoreszenzspektrographie im Dienste der Bitumenforschung. Zeitschr. Petroleum, No. 47 v. 21. Nov. 1934.
12. — Über Dirschenit und die Bedeutung des Bitumengehaltes im Ölschiefer von Seefeld in Tirol. Zeitschr. Petroleum Bd. 35, 1929.
13. — Zur Chemie des Gesteinsbitumens. Zeitschr. Petroleum Bd. 33, Nr. 8 v. 24. Febr. 1937.

Tafel

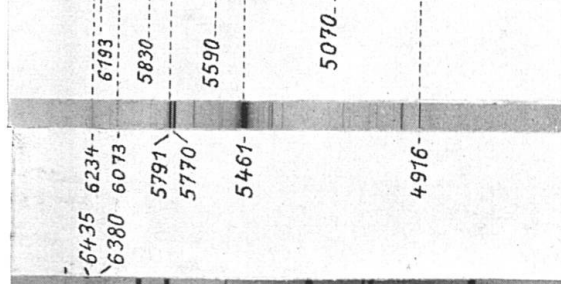
Abb. 1
Abb. 2



Ilford long range plate } Dispersion =
Agfa Isopan-Platte } 55 Å/1 mm
(Bei 6150–6450 Å)

Pyridin-Auszug — Fluoreszenz-Spektrum

Abb. 1 a
Abb. 2 a



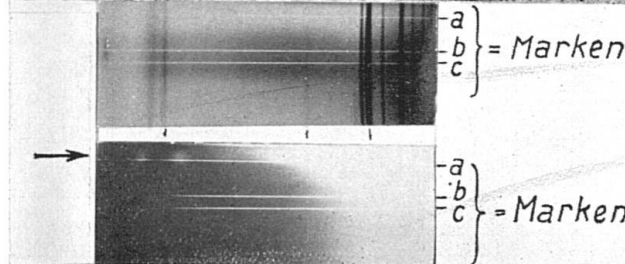
Hg-Bogen
(Anregung mit
ungefiltertem
Hg-Bogenlicht)



Ilford long range plate } Dispersion =
Agfa Isopan-Platte } 115 Å/1 mm
(Bei 6150–6450 Å)

← λ Å

Abb. 3

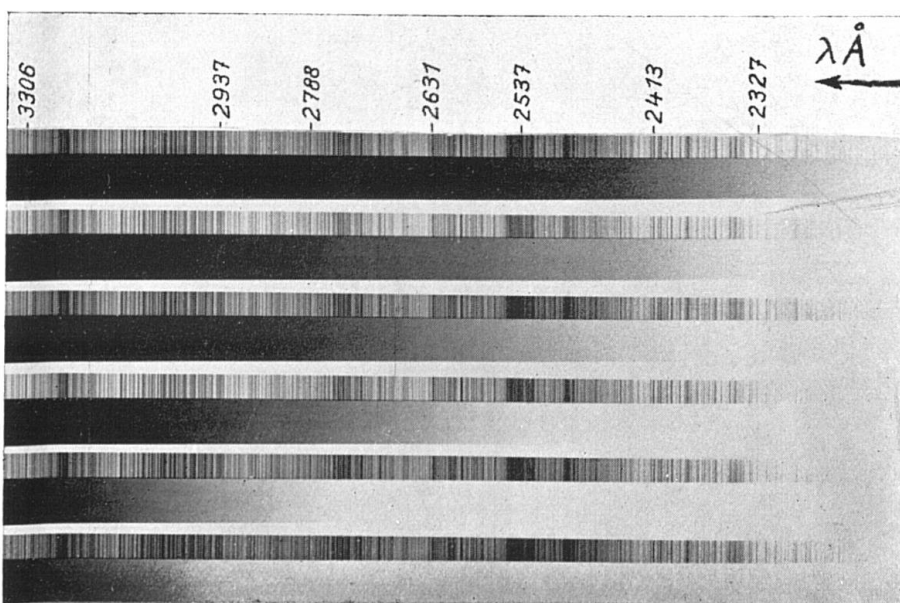


Hg-Bogen
Fluoreszenz-Spektro-
chromatogramm
(Anregung mit Hg 3663)

Abb. 4

Absorptions-Spektro-
chromatogramm

Abb. 5



Fe-Bogen

177°
210°
225°
245°
274°
296°

Absorptions-Spektren der Einzelfractionen der
Hochvakuum-Destillation (Dampfspektren)

Leere Seite
Blank page
Page vide

14. HRADIL, G. und VON FALSER, H., Die Ölschiefer Tirols. Verl. J. A. Barth, Leipzig 1930.
15. PEYER, B., Die Triasfauna der Tessiner Kalkalpen. Abh. d. Schweiz. Pal. Ges. Bd. 50 u. f., 1931 (bisher ersch. Teil 1—13).
16. REPOSSI, E., Gli scisti bituminosi di Besano in Lombardia. Atti Soc. Ital. Vol. 48, 1909.
17. *Società Anonima Miniere Scisti Bituminosi di Meride e Besano: Saurolo.* (Im Selbstverlag, nach 1910).
18. TRAXLER, R. N., Chemical Reviews, 19, 119, 1936.
19. TREIBS, A., Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias. Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 509, Heft 2, S. März 1934.
20. — Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten. Ebendt. Bd. 517, Heft 2, S. 171, 1935.
21. — Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Zeitschrift für angew. Chemie, 49. Jahrg., No. 58, S. 682, 1936.
22. ZECHMEISTER, L. und v. CHOLNOKY, L., Die chromatographische Adsorptionsmethode. Berlin 1937.
23. v. HALBAN, H., KORTÜM, G. und SZIGETI, B. Zeitschrift für Elektrochemie 42, 628, 1936.
24. ALMASY, F. und KORTÜM, G., Zeitschrift für Elektrochemie 42, 607, 1936; ALMASY, F., Helv. physica acta, 10, 471, 1938.
42, 607, 1936; ALMASY, F., Helv. physica acta, 10, 471, 1938.

Eingegangen: März 1938.