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

Band: 14 (1934)

Heft: 1

Artikel: Fluoreszenzspektrographische Untersuchungen an Oelschiefern

Autor: Dhéré, Charles / Hradil, Guido

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-14641

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Fluoreszenzspektrographische Untersuchungen an Oelschiefern

Von *Charles Dhéré* in Fribourg und *Guido Hradil* in Innsbruck
(Unter Mitarbeit von *A. Schneider* in Fribourg)

(G. H.) In jüngster Zeit haben sich die Methoden der Untersuchung im ultravioletten Licht für biologische und physiologische Fragestellungen besonders fruchtbar erwiesen. Diese Tatsache war Veranlassung, die hochentwickelte Technik dieser Methoden auch auf einem Gebiete der Petrographie versuchsweise anzuwenden, auf dem sich andere Untersuchungswege bisher als wenig erfolgreich erwiesen haben. Immer wieder begegnet man bei dem Versuche, den chemischen Bestand des Gesteinsbitumens aufzuklären, grossen Schwierigkeiten, die wohl darin ihren Grund haben, dass man es hier mit einem Gemenge verschiedenartiger, hochkomplexer Kohlenwasserstoffverbindungen zu tun hat, zu denen in manchen Fällen noch Schwefel und Stickstoff hinzutreten. Die Schwierigkeit, dieses Bitumen aus dem anorganischen Substrat zu isolieren, ohne es zu zerstören oder weitgehend zu verändern, tritt noch erschwerend hinzu. So ist man vorderhand darauf angewiesen, in diesem Bitumen zunächst ohne planmässige Anordnung nach gewissen Verbindungen zu suchen, deren Vorhandensein man aus der Natur seiner Entstehung darin vermutet hat. Schon die makroskopische Prüfung von Handstücken oder von Gesteinspulver derartiger Gesteine im filtrierten ultravioletten Licht einer Analysenquarzlampe zeigt auffallende Verschiedenheit der Fluoreszenz, ohne dass es jedoch möglich wäre, diese Verschiedenheiten in quantitativer Hinsicht irgendwie auszuwerten oder chemisch zu deuten. ROYER (13) untersuchte Chloroformextrakte von bituminösen Schiefern im U. V.-Licht; da er es jedoch unterliess, Emissionsspektren zu prüfen, blieben seine Untersuchungen ohne wesentliche Ergebnisse. Zum Zwecke einer übersichtlichen Einordnung dieser Gesteinsvorkommen mögen solche Beobachtungen immerhin von Wert sein.

Während diese Arbeit im Gange war, hat die Veröffentlichung zweier erfolgreicher Untersuchungsergebnisse aus naheliegenden Arbeitsgebieten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen: Die Unter-

suchung R. FIKENTSCHERS über fossilen Krokodilkont (7) und die Arbeit von A. TREIBS und H. STEINMETZ über Gräbeit (15).

In der eocänen Braunkohle des Geiseltales hat WEIGELT guterhaltene Reste von Krokodilen gefunden. Teils im Körper derselben, teils in deren Nähe fand sich Krokodilkot. Gestützt auf die Arbeiten von HANS FISCHER vermutete man in diesem Kot Koproporphyrin. Zur Untersuchung wurde Kotmaterial und der Eisessig-Ätherextrakt aus demselben nach der Methode HANS FISCHER-KÄMMERER behandelt. Der Auszug mit Salzsäure liess schwache weinrote Färbung im Tageslicht und starke Rotfluoreszenz im ultravioletten Licht erkennen. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte die Extraktionslösung die typischen Absorptionsbanden des Porphyrins, die Lage derselben entspricht den Banden des Koproporphyrins in 5%iger HCl. Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass im fossilen Krokodilkot wirklich ein Porphyrinfarbstoff enthalten ist, welcher den Zeitraum von mehr wie 25 Millionen Jahren ungeachtet aller inzwischen wirksam gewesenen Vorgänge der Metamorphose überdauert hat. Auch in fossilen Eierschalen wurde im U. V.-Licht Rotfluoreszenz festgestellt und es ist daher anzunehmen, dass in ihnen Ooporphyrin vorhanden ist. Die den Krokodilkot unmittelbar umgebenden Schichten von Braunkohle erwiesen sich als frei von Porphyrinen.

Die andere Arbeit der jüngsten Zeit brachte ebenfalls den Nachweis der weitgehenden Bestandfähigkeit von Kohlenwasserstoffen durch lange währende Erdperioden hindurch. A. TREIBS und H. STEINMETZ fanden solche Verbindungen der Anthrachinonreihe in einem roten Belag, der auf Kluftflächen eines Schiefertones aus permischen Schichten (Rotliegendes und Carbon) von Oelsnitz in Sachsen vorkommt und daselbst von KOLBECK in einer Tiefe von 291 m gefunden wurde. Dieser Beschlag sah einem natürlichen Vorkommen von Mennige sehr ähnlich. Es konnte jedoch die Natur des Farbstoffes als die eines organischen Körpers leicht nachgewiesen werden. Der Tonschiefer enthielt fossile Pflanzenreste, mit welchen der erwähnte rote Farbstoff in Zusammenhang stehen dürfte. Die Verfasser nannten das neue Mineral —, denn um ein solches handelt es sich —, Gräbeit und geben hiefür drei Modifikationen an: a) $C_{14}H_8O_8$, b) $C_{18}H_{14}O_8$ und c) $C_{17}H_{14}O_8$. Auch hier gelang die endgültige Feststellung der erwähnten organischen Verbindungen mit Hilfe der Luminiszenzerscheinungen und der U. V.-Spektroskopie.

Der bituminöse Mergelschiefer von Meride am Luganersee zeichnet sich gegenüber anderen Vorkommen ähnlicher Gesteine durch seine reiche Fossilführung aus, an welcher insbesondere eine reiche Grossfauna Anteil hat.

Während aber bei den Lagerstätten von bituminösen Mergelschiefern in den Ostalpen (Seefeld im Tirol u. a.) die fossilführenden Schichten meist bitumenarm oder taub sind, zeigen sie in Meride hohe Halte und reichliches Rohölausbringen. Die Beteiligung der Mikrofauna (Plankton) am Aufbau der lakustren Sapropelgesteine dürfte für alle derartigen Vorkommen zutreffen; die Grossformen der fossilen Lebewelt sind eine die Tessiner Bitumenmergel besonders kennzeichnende Eigentümlichkeit, ein Umstand, der bei der Deutung mancher

organischer Verbindungen im Bitumen der dortigen Gesteine nicht ohne Belang sein mag.

GANG DER UNTERSUCHUNG[1])

Es wurden nachfolgende Vorkommen von Ölschiefern untersucht:

1. Ölschiefer von Zavalje in Kroatien, Grube Veliki dol der Lička rudarsko udruzenje in Baljevac, Kroatien.
2. Ölschiefer von Seefeld in Tirol in zwei Varietäten: a) sog. Roter Stein, auch Dirschenit genannt, und b) sog. Schwarzer Stein, beide aus der Umgebung von Seefeld im Tirol.
3. Ölschiefer von Meride am Luganersee im Kanton Tessin.
4. Ölschiefer von Creveney in der Franche-Comté, Frankreich.
5. Ölschiefer von Marahou in Brasilien.

Die Proben wurden fein gepulvert und von jeder etwa 50 Gramm im Rückflusskühler auf dem Wasserbad durch ungefähr 10 Minuten nacheinander mit folgenden Lösungsmitteln behandelt: Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Xylol. Von diesen Lösungsmitteln wurden zumeist gleiche Volumteile verwendet. Die so gewonnenen Extrakte bildeten die Grundlösung für die weiteren Verdünnungen zum Zwecke der spektroskopischen und spektrographischen Untersuchungen. Je nach dem Grade der Lösungsfähigkeit und dem Halt an organischen Bestandteilen zeigten diese Extrakte verschiedene Färbungen und verschieden hohe Lichtdurchlässigkeit.

Zum Zwecke einer Übersicht über das Verhalten der einzelnen Proben wurden diese zunächst in ihrer Grundlösung einer Durchsicht im Spektroskop unterzogen. Es gelangte ein Apparat von KRÜSS zur Verwendung, als Lichtquelle diente eine Nernstlampe. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt die Tabelle. Der Zweck dieser Untersuchung war, Aufschluss zu bekommen über die wirksamsten Lösungsmittel und die Lage der wichtigsten Absorptionsbanden sowie der Endabsorption im ultravioletten Teil des Spektrums. Die weitere Untersuchung erfolgte mit einem Quarzspektrographen, System DHÉRÉ; die Spaltbreite betrug 0,015 mm, als Lichtquelle diente ein Funkenentlader mit Eder-Eisen-Elektroden (nach DHÉRÉ); die Aufnahmen wurden mit Ilford-Monarch-Platten gemacht bei einer Belichtungszeit von 25 Sekunden. Die Substanzen wurden in einer Quarzküvette vorgeschaltet. Das Spektrum des Quarzspektrographen hat eine Ausdehnung von 500 mμ bis 210 mμ (Zinklinie). Mit dieser Anordnung wurde von jedem Präparat eine Serie von 13 Aufnahmen

[1]) Von Prof. DHÉRÉ wurden lediglich die im französischen Text erwähnten Untersuchungen ausgeführt.

gemacht, wovon die erste stets das Spektrum der Lichtquelle (Elektroden), die zweite das des Lösungsmittels wiedergibt. Die weiteren 11 Aufnahmen wurden mit verschiedenen Verdünnungen des Lösungsmittels in der Grundlösung vorgenommen, so z. B. beim Schiefer von Meride: 1:5, 1:10, 1:20, 1:40, 1;80, 1;160 u. s. f. Hiebei hat es sich gezeigt, dass der interessanteste Teil der Spektren bei den Verdünnungen von 1 bis 80 gelegen war. Aus diesem Grunde wurde die Grundlösung nochmals einer fortgesetzten Verdünnung unterworfen, diesmal mit enger gehaltenen Zwischenabständen, und es wurde neuerdings eine Reihe von 11 Spektren aufgenommen in Verdünnungen, wie sie aus den Abbildungen 1—4 ersichtlich sind. In ähnlicher Weise wurde auch bei den anderen Ölschieferproben verfahren.

Die vergleichende Übersicht der Spektrogramme zeigt zunächst eine auffallende Übereinstimmung der Lage der Absorptionsbanden und der Endabsorption bei den beiden Seefelder Ölschieferproben im Gegensatz zu jenen von Zavalje und Meride. In allen vier Fällen handelt es sich um triadische Vorkommen aus dem Hauptdolomitniveau. Die Schiefer von Seefeld dürften jenem Typus zugehören, der durch nachfolgende Analysenwerte belegt wird (8):

C = 69 bis 78 %; H = 7 bis 9 %; S = 6 bis 10 %; O + N = ca. 11 %.

Der Schiefer von Meride ergab zufolge der Analyse von L. Hezner (9): Asche 47 % (40 bis 43 % $MgCO_3$, viel Kali); H_2O = 3 %; Öldestillat = 21 %; kohlige Substanz = 29 %; S und N nicht angegeben. Über den Schiefer von Zavalje liegen analytische Angaben nicht vor.

Der Versuch einer Deutung der Spektrogramme in chemischer Hinsicht oder die Zuordnung der Absorptionsbanden zu einer bestimmten chemischen Zusammensetzung soll hier mit Absicht unterbleiben. Derartige Zusammenhänge können erst dann mit Erfolg nachgewiesen werden, wenn eine grössere Anzahl derartiger Untersuchungen vorliegt, namentlich von Ölschiefern bekannter chemischer Zusammensetzung. Auch müssen die günstigsten Untersuchungsbedingungen, sowie insbesondere das Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel und deren Konzentrationen durch eine grössere Reihe von Beobachtungen festgelegt sein. Es scheint jedoch sicher, dass die Methode geeignet ist, zur Aufklärung des chemischen Bestandes der Ölschiefer wesentlich beizutragen. Von praktischem Werte wird ihre Anwendung für die Bewertung von Gesteinen für gewisse industrielle Zwecke, wie z. B. die Darstellung von pharmazeutischen Präparaten, während der Nachweis von gewissen organischen Verbindungen, so-

wie von Schwefel und Stickstoff in den Destillaten und Fertigprodukten, der mit Hilfe dieser Methode möglich sein dürfte, sicher von Wert wäre. Diese Fragestellungen sind demnach von industriellem, pharmakologischem und physiologischem Belang.

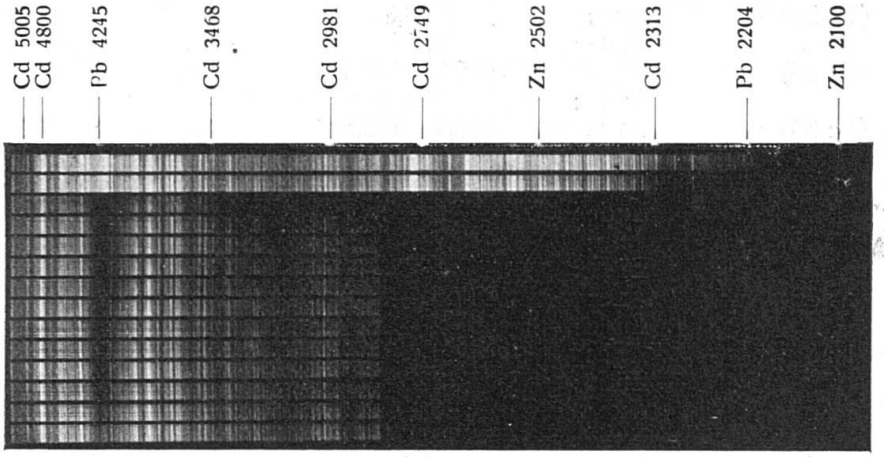

Abb. 1.

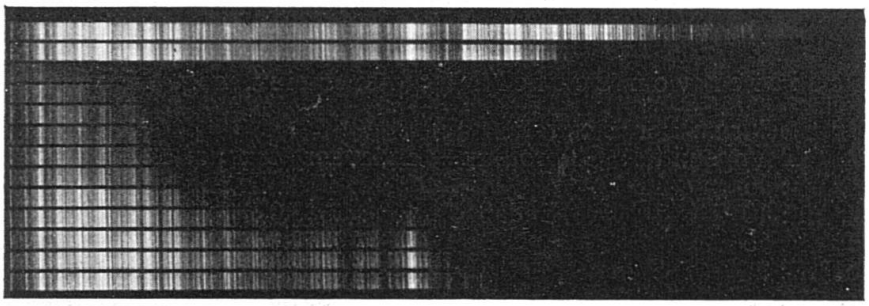

Abb. 2.

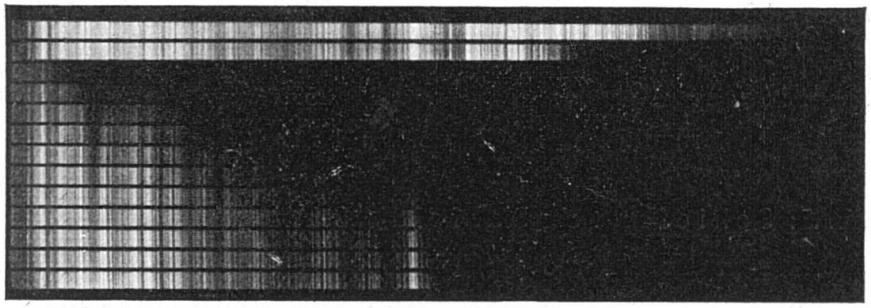

Abb. 3.

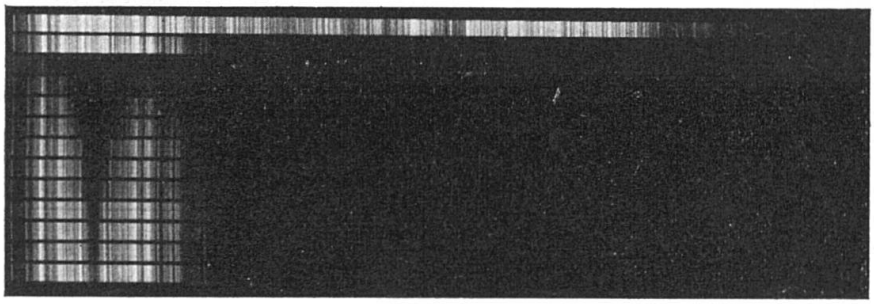

Abb. 4.

Abb. 1: Schiefer von Zavalje

1. Spektrum der Elektroden (Eder-Fe). Wellenlängen in mμ.
2. Lösungsmittel: Äther. Ende der Durchlässigkeit ungef. 210—215.

3.	(1 : 20)		417,6—402,5
		Axe:	409,8
		Ende:	298,7
4.	(1 : 25)	Axe:	409,8
		Ende:	284,0
5.	(1 : 30)	Axe:	416,7—402,5
		Ende:	284,0
6.	(1 : 35)	Axe:	416,4—402,5
		Ende:	284,0
7.	(1 : 40)	Axe:	416,4—402,5
		Ende:	284,0
8.	(1 : 45)	Axe:	416,7—403,6
		Ende:	284,54
9.	(1 : 50)	Axe:	417,6—403,6
		Ende:	284,0
10.	(1 : 55)	Axe:	417,6—404,2
		Ende:	284,6
11.	(1 : 65)	Axe:	417,6—410,4
		Ende:	281,6
12.	(1 : 75)	Ende:	289,4
13.	(1 : 85)	Ende:	289,2

Grundlösung in Äther 1 : 5.

Abb. 2: Schiefer von Seefeld („Roter Stein", sog. Dirschenit)

1. Spektrum der Elektroden (Eder-Fe).
2. Lösungsmittel: Chloroform. Endabsorption um 242,4.

3.	1 : 5	
4.	1 : 10	Endabsorption: 383,0
5.	1 : 15	373,9
6.	1 : 20	368,9
7.	1 : 25	357,5
8.	1 : 30	357,5
9.	1 : 40	321,8
10.	1 : 50	271,9
11.	1 : 60	266,9
12.	1 : 70	259,0
13.	1 : 80	252,9

Grundlösung in Chloroform 1 : 1.

Abb. 3: Schiefer von Seefeld („Schwarzer Stein")

1. Spektrum der Elektroden (Eder-Fe).
2. Lösungsmittel: Chloroform. Endabsorption um 242,4.

3.	(1 : 2)		Endabsorption: 425,2
4.	(1 : 4)	Bande: 426,6—408,6;	
5.	(1 : 8)		357,9
6.	(1 : 12)	418,2—410,4;	345,4
7.	(1 : 16)	Axe: 413,0;	330,8
8.	(1 : 20)		321,8
9.	(1 : 30)		272,9
10.	(1 : 40)		271,5
11.	(1 : 50)		268,6
12.	(1 : 60)		268,3
13.	(1 : 70)		266,5

Grundlösung in Chloroform 1 : 3.

Abb. 4: Schiefer von Meride

1.	Spektrum der Elektroden.		
2.	Lösungsmittel (Xylol).		Endabsorption um 321,2
3.	(1 : 3)		
4.	(1 : 6)	Bande: 431,6—384,4 406,9—406,4	Endabsorption: 361,8
5.	(1 : 9)	427,8—400,9 Axe: 412,8 (413,7)	357,5
6.	(1 : 12)	Bande: 411,6—402,0 (412,2)	356,7
7.	(1 : 16)	422,0—406,4 (414,0)	345,4
8.	(1 : 20)	422,0—406,9 (414,0)	345,4
9.	(1 : 30)	420,0—409,2 (413,7)	345,4
10.	(1 : 40)		334,0
11.	(1 : 50)		330,8
12.	(1 : 60)		330,8
13.	(1 : 70)		321,2

Grundlösung in Xylol 1 : 6.

Tabelle der Absorptionen

Herkunft und Lösungsmittel	Banden (λ in mμ)				Endabsorption von
Schiefer von Zavalje in:					
Benzol		—			648 an gegen Blau
Chloroform				635	628 „
Xylol		580	607		—
Äther	534	575	607,5		499 „
Seefeld (Schwarz) in:					
Benzol	534	575			509 „
Chloroform	534	575			500 „
Äther	534	575			462 „
—		—			—
Seefeld (Rot) in:					
Benzol	534	575			516 „
Chloroform	534	575			512 „
Tetrachlor-Kohlenstoff	534	574			493 „
—		—			—
Meride in:					
Xylol		607	638		580 „
—					
Häring in:					
Benzol	—	—			—
Chloroform	—	—			—

Tabelle der spektroskopischen Untersuchung (Spektroskop von KRÜSS)

1. Schiefer von Zavalje. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. Abs. Banden: 1. Im Rotorange. Axe ungefähr bei $\lambda = 613$ mμ. 2. Im Gelb. Axe ungefähr bei $\lambda = 574$ mμ. 3. Im Grün. Axe ungefähr bei $\lambda = 534$ mμ.
2. Schiefer von Zavalje. Lösungsmittel: Chloroform. Abs. Banden: 1. Axe bei $\lambda = 635$. Totalabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 628$ an.
3. Schiefer von Zavalje. Lösungsmittel: Benzol. Totalabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 648$ an.
4. Schiefer von Zavalje. Lösungsmittel: Xylol. Deutliche Bande mit Axe bei $\lambda = 607$, zweite Bande schwach bei $\lambda = 580$. Starke Endabsorption gegen das blaue Ende, Beginn unbestimmbar.
5. Schiefer von Zavalje. Lösungsmittel: Äther. Deutliche Bande im Orange mit Axe bei $\lambda = 607{,}5$; zweite Bande im Gelbgrün bei $\lambda = 575$; dritte Bande im Grün bei $\lambda = 534$; Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 499$ an.
6. Schiefer von Seefeld („Roter Stein" oder Dirschenit). Lösungsmittel: Benzol. Gut ausgeprägte Bande im Gelb mit Axe bei $\lambda = 575$; zweite starke Bande im Grün mit Axe bei $\lambda = 534$; starke Endabsorption von $\lambda = 516$ an.
7. Schiefer von Seefeld (Roter Stein). Lösungsmittel: Äther. Absorptionsbanden: Im Gelbgrün mit Axe bei $\lambda = 574$.
8. Schiefer von Seefeld (Roter Stein). Lösungsmittel: Chloroform. Absorptionsbanden: 1. Im Gelbgrün mit Axe bei $\lambda = 575$. 2. Im Grün mit Axe bei $\lambda = 534$. Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 512$ an.
9. Schiefer von Seefeld (Roter Stein). Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. Absorptionsbanden: 1. Sehr deutlich im Gelbgrün mit Axe bei $\lambda = 574$. 2. Schwächer im Grün mit Axe bei $\lambda = 534$. Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 492{,}5$ an.
10. Schiefer von Seefeld („Schwarzer Stein"). Lösungsmittel: Benzol. Absorptionsbanden: 1. Im Gelb mit Axe bei $\lambda = 575$. 2. Im Grün mit Axe bei $\lambda = 534$. Endabsorption vollständig gegen das blaue Ende von $\lambda = 509$ an.
11. Schiefer von Seefeld („Schwarzer Stein"). Lösungsmittel: Äther. Absorptionsbanden: 1. Im Gelbgrün mit Axe bei $\lambda = 575$. 2. Etwas schwächer mit Axe bei $\lambda = 534$. Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 462$ an.
12. Schiefer von Seefeld („Schwarzer Stein"). Lösungsmittel: Chloroform. Absorptionsbanden: 1. Bei Gelb mit Axe bei $\lambda = 575$. 2. Im Grün mit Axe bei $\lambda = 534$. Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 500$ an.
13. Schiefer von Meride. Lösungsmittel: Xylol. Absorptionsbanden: 1. Im Rot mit Axe bei $\lambda = 638$. 2. Bei $\lambda = 607$. Endabsorption gegen das blaue Ende von $\lambda = 580$ an. Umgebung der 2. Bande stark verdunkelt.

DIE OELSCHIEFER VON CREVENEY

Die Ölschiefer von Creveney-Saulx gehören dem oberen Lias an und liegen an der Basis der Mergel des Toarcien (nach BARLOT). Sie dürften demnach dem württembergischen Posidonienschiefer des Lias ε entsprechen. Ihr Kalkreichtum ist auffallend. Sie bedecken ein

Areal von mindestens 500 ha, ihre Erstreckung reicht von Colombier beiderseits der Bahnstrecke Saulx-De Vesoul über Creveney bis gegen Villeminfroy. Die durchschnittliche Mächtigkeit der produktiven Schichte beträgt 15 m.

1. Analyse des Schiefers von Creveney (nach J. BARLOT):

Organische Substanz	13 bis 27 %
Kalk	35 bis 45 %
Magnesia	0,5 bis 2 %
Gesamtkieselsäure	35 bis 40 %
Fe_2O_3 und Al_2O_3	13 bis 18 %
FeS_2	1 bis 3 %

2. Analyse desselben Schiefers (nach J. BARLOT):

Kohlensäure	18,4 %
Kalk	23,4 %
Kieselsäure	35,5 %
Eisen und Aluminium	3,8 %
Magnesia	0,17 %
Fester Kohlenstoff	2,26 %
Schwefel	0,90 %
Öl und Gas	8 bis 8,4 %

Das Rohölausbringen beträgt im Durchschnitt 100 l Öl je 1 Kubikmeter Schiefer.

Im Spektroskop von KRÜSS gibt dieser Schiefer in Chloroformlösung (etwa 1 : 1) keine sichtbaren Banden, bloss die Endabsorption ist bestimmbar u. z.

im Rot bei ca. 703,5 mμ,
im Violett ca. 454,6 mμ.

Die Lösung ist nur schwach gefärbt.

DER OELSCHIEFER VON MARAHOU IN BRASILIEN

Nähere Angaben über Geologie und chemischen Bestand liegen nicht vor.

Im Spektroskop von KRÜSS gibt dieser Schiefer in Benzollösung (Originallösung 1 : 1):

a) im Rot: eine dichte, beidseitig beschattete Bande zwischen 720,1 und 646,4 mμ. Die Axe ist nicht ablesbar, weil die Bande zu dicht ist.
b) im Orange: eine Bande, die mit der Verdünnung verschwindet, zwischen 611,8 und 596 mμ. Axe abgelesen 604,5, berechnet 604,2 mμ.
c) im Grün: eine Bande zwischen 537,2 und 529,2 mμ. Axe abgelesen bei 534 mμ, berechnet bei 534,1 mμ.

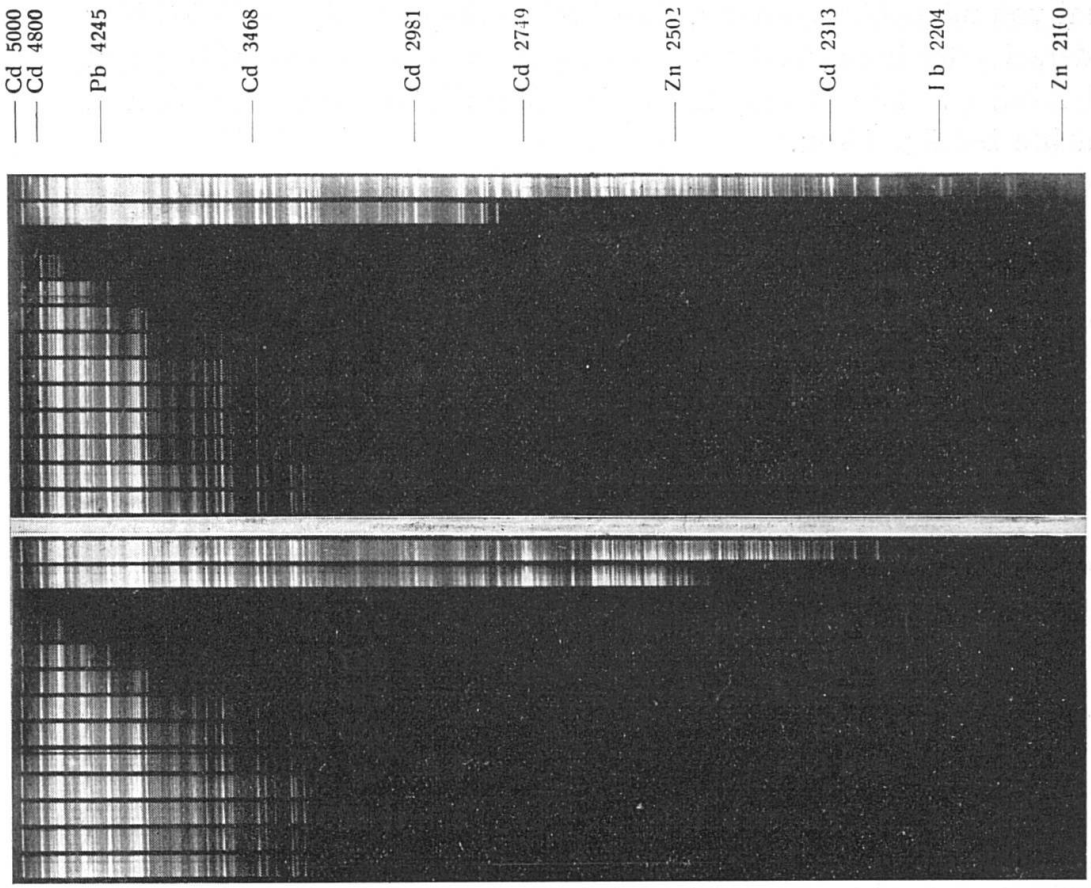

Abb. 5.

Abb. 6.

Abbildung 5: Schiefer von Marahou in Benzollösung, Originallösung 1:5 verdünnt mit Benzol (thiophenfrei, Marke Kahlbaum).

			Die Endabsorption gegen Violett liegt bei:	
1.	Eder-Eisen Elektroden			
2.	Benzol		280,1 mμ	
3.	Orig.-Lösung	1 : 5	476,5	
4.	„	1 : 10	444,5	
5.	„	1 : 20	400,4	
6.	„	1 : 30	361,8	
7.	„	1 : 40	347,9	
8.	„	1 : 50	330,8	Die Durchlässigeit setzt stossweise ein, bei Verdünnung 1 : 5 ist sie auf der Platte noch sichtbar, auf der Papierkopie nicht.
9.	„	1 : 60	330,8	
10.	„	1 : 70	330,8	
11.	„	1 : 80	330,8	
12.	„	1 : 90	325,8	
13.	„	1 : 100	325,8	

Abbildung 6: Schiefer von Marahou, in Chloroformlösung (Orig.-Lösung 1: 1).

			Die Endabsorption gegen Violett liegt bei:	
1.	Eder-Eisen Elektroden			
2.	Choroform		243,6 mμ	
3.	Orig.-Lösung	1 : 5	483,7	
4.	„	1 : 10	444,5	
5.	„	1 : 20	400,9	
6.	„	1 : 30	347,7	
7.	„	1 : 40	330,8	
8.	„	1 : 50	330,8	
9.	„	1 : 60	328,9	
10.	„	1 : 70	321,8	Wie bei Fig. 5.
11.	„	1 : 80	321,8	
12.	„	1 : 90	321,8	
13.	„	1 : 100	313,6	

Die Endabsorption beginnt im Rot bei ca. 719 mμ, im Violett bei ca. 519,2 mμ.

Derselbe Schiefer gibt in Chloroformlösung (Originallösung 1:1):

a) im Rot: Dichte Bande zwischen 677,4 und 646,4 mμ, Axe berechnet bei 661 mμ.
b) im Orange: leichte Bande zwischen 614,2 und 596 mμ, Axe berechnet bei 605,4 mμ.
c) im Grün: bloss die Axe bestimmt bei 534 mμ.

Die Endabsorption beginnt im Rot bei ca. 710 mμ, im Violett bei ca. 521 mμ.

Die beiden obenstehenden Photogramme des Verdünnungsbildes dieser Schiefer sind unter Verwendung einer Quarzküvette von 15 mm lichter Weite aufgenommen, die Belichtungszeit betrug jedesmal 25 Sekunden, die Öffnung des Spaltes 15/100 mm.

Das ruckweise Einsetzen der Durchlässigkeit lässt den Schluss berechtigt erscheinen, dass die Absorption von den jeweils in Lösung gegangenen Substanzen abhängt. Beide Absorptionsbilder halten sich im übrigen in denselben Grenzen, so dass die Lösungsmittel ohne sehr grossen Einfluss zu sein scheinen.

DER SCHIEFER VON MERIDE

Die Kenntnis der Porphyrine, insbesondere jener in der Natur vorkommenden, ist in jüngster Zeit durch die Anwendung der optischen Methoden der Ultraviolett-Spektroskopie besonders gefördert worden. Man unterscheidet: das Aetioporphyrin (WILSTÄTTER) $C_{32}H_{38}N_4$; es kann tierischen Ursprunges sein wie das Hämatin oder pflanzlichen wie das Chlorophyll; das Protoporphyrin $C_{34}H_{34}N_4O_4$ (FISCHER); es bildet sich bei der sterilen Autolyse des Fleisches; das Koproporphyrin $C_{36}H_{38}N_4O_8$; es findet sich normalerweise in Fäkalien und im Urin (W. HOERBURGER, 1933). In verschiedener Menge findet es sich auch in vielen Nahrungsmitteln wie Brot, Hefe u. a. Das Uroporphyrin $C_{40}H_{38}N_4O_{16}$ findet sich sehr wahrscheinlich im Harn nur bei einigen krankhaften Zuständen (Porphyria congenita etc.). Von diesen Porphyrinen wurden einzelne also teils aus den Nahrungsmitteln bezogen, teils durch Synthese im Körper gebildet. Bezüglich der Porphyrine als Abbaustoffe des Chlorophylls siehe A. TREIBS (16).

Durch den erfolgreichen Nachweis FIKENTSCHERS (7) von der grossen Bestandfähigkeit des Koproporphyrins im fossilen Krokodil-

kot aus dem Tertiär, sowie durch den Nachweis von Farbstoffen der Anthrachinonreihe (Gräbeit) in paläozoischen Schiefern durch TREIBS und STEINMETZ (15) war die Vermutung nahegelegt, dass auch in anderen Gesteinen mit organischen Gemengteilen derartige Körper vorhanden sein könnten.

Schon gelegentlich unserer früheren Untersuchungen der Schiefer von Meride (9) war die eigenartige Rotfärbung des Xylolextraktes aufgefallen. Während der Drucklegung dieser Zeilen nun erschien die bedeutungsvolle Arbeit von A. TREIBS: *Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias* (16), welche die weitere Forschung über den chemischen Bestand der Gesteinsbitumens fortan auf völlig geänderte Grundlagen stellt. Zur Untersuchung gelangte ein sog. Stinkschiefer aus dem Ölgraben im nw. Karwendelgebirge bei Wallgau in Bayern, der der oberen Triasformation (Hauptdolomithorizont) angehört. In dem Rohöl desselben befinden sich zufolge einer von B. SANDER mitgeteilten Analyse mehr wie 10 % S.

Der ätherische Extrakt dieses Ölschiefers besitzt zwei interessante Banden im Absorptionsspektrum, u. z. bei 572,8 und 534,2 mμ, die nach Angabe des Autors für ein Porphyrinkomplexsalz mit Cu, Zn, Mg bezeichnend sind. Bestimmt wurde Porphyrin und ein Kupferkomplexsalz. Dies ist der erste Fall eines natürlichen Vorkommens von Aetioporphyrinen. Nach dem ersten Befund hätte ein fast einheitliches Porphyrin vorliegen können, durch weitere Untersuchung u. z. Salzsäurefraktionierung und Verhalten gegen Alkalien wurde es jedoch als ein Gemisch zweier basischer und eines sauren Porphyrins mit gleichen Absorptionsspektren und einer geringen Menge spektroskopisch abweichenden Porphyrins erkannt. Die Analyse ergab einen um 1 % zu tiefen Wert für das Desoxophyll - Erythrin $C_{34}H_{36}O_2N_4$. Ausserdem wurde ein noch nicht beschriebenes Aetioporphyrin gefunden, das Desoxophyllerythro-Aetioporphyrin $C_{32}H_{36}N_4$, die eigentlich sauerstoffreie Grundsubstanz des Chlorophylls. Der eindeutige Nachweis dieser Chlorophyllderivate beweist die integrierende Beteiligung der Pflanzen an der Ölschieferbildung. Eine weitere petrographisch wichtige Folgerung daraus ist, dass die Pflanzen der Triasformation schon Chlorophyll enthalten haben.

Schon bei der ersten Prüfung der Ölschieferextrakte im Spektroskop von KRÜSS zeigte der Schiefer von Meride auffallende Eigentümlichkeiten; die beiden Absorptionsbanden bei 638 und bei 607 mμ, sowie die Endabsorption gegen Blau von 580 an sind ausserordent-

lich auffallend, ebenso die Verdunkelung der Umgebung der zweiten Bande um 607 mμ. Im Spektrendiagramm der Verdünnungsserie treten diese Verhältnisse noch augenfälliger in den Vordergrund, und rechtfertigen eine noch eingehendere Untersuchung.

(C. D.) Au milieu de décembre 1933, j'ai examiné avec M. le Professeur GUIDO HRADIL, dans mon laboratoire, le spectre de fluorescence d'une solution dans la pyridine pure d'un échantillon de schiste bitumineux provenant de Meride. Je constatai immédiatement qu'il s'agissait d'un spectre de fluorescence tout à fait remarquable aussi bien par sa structure que par son intensité. Comme le montre la figure ci-dessous, — reproduction sans retouche d'un spectrogramme obtenu plus récemment, — ce spectre présente dans le rouge et l'orangé deux bandes d'émission bien fortes et bien délimitées. En voyant un tel spectre, ma première parole fut que, si l'on avait affaire à un produit physiologique, on pourrait penser que c'est un spectre de porphyrine. Je constatai que, par sa position, la seconde de ces bandes (la plus réfrangible) ne diffère que peu de la bande principale de la coproporphyrine (ou de l'étioporphyrine) dans la pyridine[2]; elle se trouve pourtant très légèrement décalée à droite, L'autre bande, qui est dans le rouge et présente une moindre intensité, surtout à l'examen spectroscopique, me sembla énigmatique; et je ne pus alors me prononcer sur la question de savoir si ces deux bandes étaient dues à la présence d'une seule ou de deux substances fluorescentes. Je vis pourtant que cette bande II correspondait assez bien, par sa position, à la bande principale de la phylloérythrine[3]. L'émission dans le bleu, relativement faible, ne retint pas mon attention.

Depuis, j'ai examiné des échantillons que m'a envoyés M. le Prof. HRADIL, et qu'il avait préparés en traitant de diverses façons l'extrait des schistes bitumineux de Meride. J'en reparlerai dans un instant.

Je dois dire tout de suite que M. le Professeur TREIBS, — qui était plus ou moins au courant des recherches que nous poursuivions, car nous avions eu l'occasion de lui en dire quelques mots en lui demandant au mois de décembre un échantillon de „Graebéite", — a fait paraître tout récemment un très important travail sur le même sujet, mais *sans s'occuper de la question des spectres de fluorescence.*

---

[2]) Cf. CH. DHÉRÉ et E. BOIS, C. R. de l'Acad. des Sciences de Paris **183**, 1926, p. 321.

[3]) Cf. CH. DHÉRÉ, C. R. Acad. des Sc. de Paris **195**, 1932, p. 336.

Voici ce que j'ai constaté en examinant les trois échantillons[4]) que M. le Prof. HRADIL m'a fait parvenir le 8 février 1934:

Tube 1: L'échantillon pulvérisé avait été traité, à l'ébullition, par un mélange d'acide acétique glacial et d'éther. La liqueur filtrée avait été lavée avec de l'eau, puis agitée avec de l'acide chlorhydrique à 4 p. 100 environ. La solution chlorhydrique était sensiblement incolore, mais montrait un spectre de porphyrine du *Type II,* avec bande bien lumineuse dans le jaune.

Tube 2: Liqueur précédente neutralisée par addition d'acétate de soude et additionnée d'éther. — La liqueur éthérée, également incolore, ne montrait qu'une seule bande bien lumineuse, dont l'axe coïncidait sensiblement avec celui de la bande principale d'une solution d'étioporphyrine *(Type spectral I).*

Tube 3: Extrait éthéré fortement coloré. Spectre d'*absorption* présentant une série de bandes bien nettes. Spectre de *fluorescence* complexe et relativement très faible.

N'ayant pu consacrer, jusqu'à présent, que fort peu de temps à cette étude, les résultats que nous publions ont un caractère plus ou moins préliminaire. Mais, quand on rapproche nos résultats relatifs à la fluorescence de tous ceux obtenus par TREIBS dans son travail si approfondi, ils prennent, croyons-nous, un véritable intérêt: c'est ce qui nous a décidés à les faire connaître dès maintenant.

(G. H.) Bei Zusammenfassung der im Vorstehenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse kann wohl — vorbehaltlich weiterer Nachprüfung derselben — angenommen werden, dass wir es bei dem Schiefer von Meride mit Porphyrinen zu tun haben, eine Annahme, die im Zusammenhang mit den von TREIBS an Ölschiefern von Wallgau vorgenommenen Untersuchungen erst recht an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Bezüglich der Herkunft derselben möchte hier an die Tatsache erinnert werden, dass die Lagerstätte von Meride durch eine paläontologische Grossfauna ausgezeichnet ist und die zur Untersuchung gelangten Proben aus der näheren Umgebung solcher Funde stammen. Ein Myxosaurus befindet sich in der paläontologischen Sammlung der Universität Zürich. Inwieweit diese und andere organische (sehr wahrscheinlich auch pflanzliche) Reste als Ausgangsstoffe dieser Porphyrine in Frage kommen, soll hier nicht weiter erörtert werden. Für dieses Vorkommen ebenso wie für jenes von Wallgau in Bayern wäre die Bezeichnung „*Porphyrinschiefer*" in Vorschlag zu bringen.

---

[4]) Les extraits ont été obtenus par la méthode d'HANS FISCHER.

Das Material des Ölschiefers von Meride verdanke ich Herrn Professor B. PEYER der Universität Zürich; es sind Stücke aus der Lagerstätte der Bitumenmergel, zumeist aus der Umgebung paläontologischer Grossfunde, an denen jene Schichten sehr reich sind. Das Material von Zavalje verdanke ich der Bergbauunternehmung Ličko rudarsko udruzenje in Baljevac, Kroatien. Den Schiefer von Creveney und jenen von Marahou in Brasilien verdanke ich Herrn Professor P. SCHLÄPFER der E. T. H. in Zürich. Die chemischen Arbeiten habe ich im chemischen Institut der Universität in Innsbruck (Vorstand Professor PHILIPPI) vorgenommen, die spektrographischen Untersuchungen konnte ich am physiologischen Institut der Universität in Fribourg vornehmen unter Leitung von Professor CHARLES DHÉRÉ und Mithilfe seines Assistenten Dr. SCHNEIDER. Dem ersteren bin ich für seine weitgehende Förderung besonders verpflichtet.

Allen Genannten möchte ich an dieser Stelle meinen ergebenen Dank zum Ausdruck bringen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. BARLOT, JEAN, La pyrogénation des schistes bitumineux du Jura franc-comptois. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. 197, p. 850. Paris 1933.
2. — Nouvelle méthode d'analyses des schistes bitumineux. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. 196, p. 1116. Paris 1933.
3. — L'industrie des schistes Hydrocarbures de Franche-Comté. La Nature, Paris 1933.
4. BORST und KÖNIGSDÖRFFER, Untersuchungen über Porphyrie. Leipzig 1929.
5. DHÉRÉ, CH., Recherches spectrographiques sur l'absorption des Rayons Ultra-Violets, etc. Fribourg 1909.
6. — Nachweis der biologisch wichtigen Körper durch Fluoreszenz und Fluoreszenzspektren. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Berlin-Wien 1933, S. 3097 u. f. (Lieferung 420.)
7. FIKENTSCHER, R., Koproporphyrin im tertiären Krokodilkot. Zoolog. Anzeiger, Bd. **103**, 11. und 12. Heft, 1933.
8. HRADIL und FALSER, Die Ölschiefer Tirols. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1930.
9. HRADIL, G., Zur Petrographie der Bitumenmergel von Meride am Luganersee. Schweiz. Min. u. Petr. Mitt., Bd. **12**, 1932.
10. KÄMMERER, H., Über die klinische Bedeutung der Porphyrine. Klin. Wochenschrift 1930, 9. Bd., S. 1658.
11. KÖNIGSDÖRFFER, H., Zur Kenntnis der Porphyrie. Zeitschrift Strahlentherapie 1928, S. 132.
12. MACHT, F., Die Analyse des Asphaltes mittelst der Analysenquarzlampe. Erdöl und Teer 7, 1931.
13. ROYER, L., Observations de quelques roches au moyen de la lumière de Wood. Bull. soc. Française de Minéralogie, T. 53, p. 515, 1930.
14. SCHUMM, O., Spektrochemische Analyse, 2. Aufl. G. Fischer, Jena, 1927.

15. Treibs, A., und Steinmetz, H., Über das Vorkommen von Anthrachinonfarbstoffen im Mineralreich (Gräbeit). Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 506, Heft 2 und 3, 1933.
16. Treibs, A., Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias. Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 509, Heft 2 vom 8. März 1934.
17. — Chlorophyll. Handbuch der Pflanzenanalyse, dritter Band, p. 1351 u. f. 1932.
18. Wittich, H., Über Fluoreszenz des Bitumens und der bituminösen Stoffe. Brennstoffchemie 19, 1927.

Eingegangen: 22. Februar 1934.

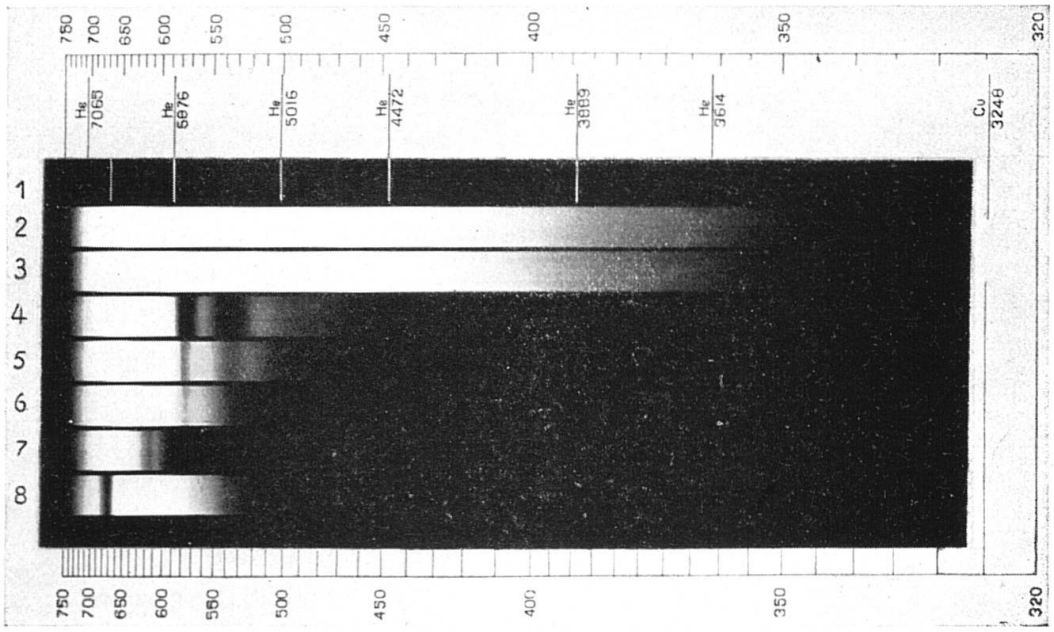
750
700
650
600
550
500
450
400
350
320
He 7065
He 6676
He 5016
He 4472
He 3889
He 3614
Cu 3246
1
2
3
4
5
6
7
8

Abb. 7.

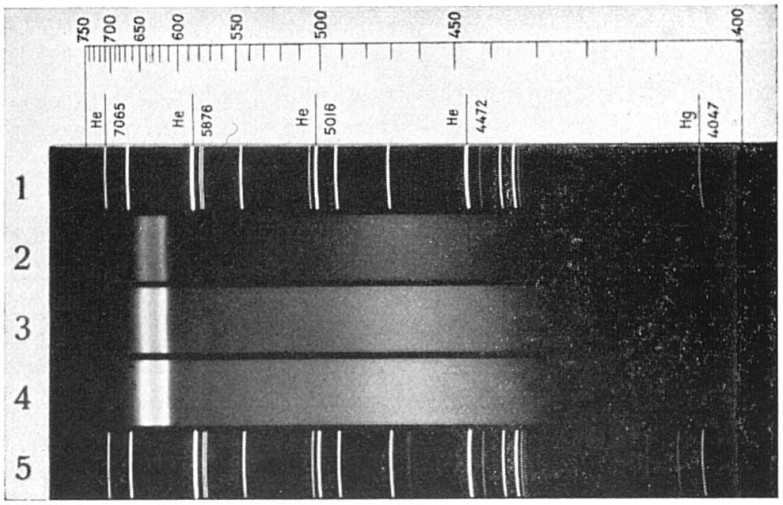
750
700
650
600
550
500
450
400
He 7065
He 5876
He 5016
He 4472
Hg 4047
1
2
3
4
5

Fig. 8.

Leere Seite
Blank page
Page vide

Tafelerklärung

Abbildung 7

Spektrendiagramme im Sichtbaren.

Ausgeführt mit Uviolspektrograph (2 Prismen aus Uviolflintglas) (nD = 1,533), Spaltbreite 8/100 mm, Belichtungszeit 25 Sek., bei Helium (1) 3 Min. Plattenmaterial Wellington-Spektrum [1]).

1. Helium.
2. Nernst-Lampe, 155 Volt, 1 bis 2 Ampères.
3. Reines Benzol in Quarzküvette, 15 mm lichte Weite.
4. Ölschiefer von Meride in Xylol, Orig.-Lösung verdünnt 1:5.
   Bande 1 (links gegen Rot) 582,9 bis 565,7; Axe abgelesen 573,7, berechnet 574,0 (In mμ).
   Bande 2 551,0 bis 524,0; Axe abg. 537,7; ber. 537,1.
   Endabsorption gegen Rot 730, gegen Violett 467,7.
5. Ölschiefer von Seefeld (sog. Schwarzer Stein) in Benzol, Orig.-Lösung verdünnt 1:3.
   Bande 1 580,6 bis 571,5; Axe abg. und ber. 576.
   Bande 2 546,3 bis 529,5; Axe abg. 538; ber. 537,7.
   Endabsorption gegen Rot 718, gegen Violett 482,2.
6. Ölschiefer von Seefeld („Dirschenit", sog. Roter Stein) in Benzol, Orig.-Lösung verdünnt 1:2.
   Bande 1 579,1 bis 570,0; Axe abg. 573,7; ber. 574,5.
   Bande 2 mit Endabsorption verbunden 543,7.
   Endabsorption gegen Rot 718.
7. Ölschiefer von Zavalje in Benzol, Orig.-Lösung verdünnt 1:5.
   Bande 1 621,9 bis 608,8; Axe abgel. 614,8; ber. 615,3.
   Endabsorption gegen Rot 709, gegen Violett 592.
8. Ölschiefer von Marahou in Benzol, Orig.-Lösung verdünnt 1:2.
   Bande 1 675,3 bis 660,0; Axe abgel. 668,1; ber. 667,5.
   Endabsorption gegen Rot 709, gegen Violett 542,3.

(Wahrscheinlich zu verdünnt. Sollte zufolge spektr. Befund drei Banden geben mit Axen: 661, 605 und 534.)

Figure 8

Spectres de fluorescence d'une solution dans la pyridine pure d'un échantillon (échantillon B pulvérisé) provenant de Meride.

Spectre 1: Raies de référence (He + Hg);
Spectre 2: Fluorescence pose, 10 minutes;
Spectre 3: Fluorescence pose, 20 minutes;
Spectre 4: Fluorescence pose, 40 minutes;
Spectre 5: Raies de référence (He + Hg).

La poudre n'a été laissée en contact que pendant quelques minutes avec la pyridine. La liqueur n'avait pas une coloration bien foncée. La fente du collimateur avait une largeur de 0,08 millimètres pour les spectres 1 et 5, et de 0,1 millim. pour les spectres 2, 3 et 4. Excitation de la fluorescence au moyen de rayons ultraviolets (et violets).

---

[1]) Th. Van der Bom, Rech. s. l. fluoresc. de l'hématoporphyrine, Fribourg 1924, p. 13.