NOTIZEN

Hämin-Montmorillonit und seine Bedeutung für die Festlegung der oberen Temperaturgrenze bei der Bildung des Erdöls

VON ARMIN WEISS und G. ROLOFF

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **19 b**, 533—534 [1964]; eingegangen am 24. März 1964)

Frühere Untersuchungen über die Einlagerung von Proteinen aus Blutserum in das Kristallinnere von Montmorilloniten zeigten, daß neben dem Albumin auch Hämoglobin aufgenommen¹ und das Hämin dort besonders fest gehalten wird². Neue Untersuchungen mit reinem Hämin haben nun ergeben, daß auch dieses von Montmorilloniten als Kation $C_{34}H_{32}N_4O_4Fe^+$ in das Kristallinnere eingelagert und nicht nur durch Adsorption an der äußeren Oberfläche gebunden wird. Man erhält bei dieser Einlagerung einen Hämin-Montmorillonit mit 2,8% fest gebundenem Hämin, welches sich durch siedendes Dioxan nicht mehr entfernen läßt.

Röntgenographische Untersuchungen lieferten für den bei 130 °C getrockneten Hämin-Montmorillonit einen Schichtabstand von ca. 14,6 Å, während der für die Versuche verwendete Ausgangsmontmorillonit (Na-Montmorillonit aus Montmorillonit von Geisenheim) nach gleichartiger Trocknung einen Schichtabstand von nur 9,8 Å hatte. Eine Verringerung des Schichtabstandes wird hier also durch die Hämin-Kationen gehemmt. Bei einem Schichtabstand von 14,6 Å steht für die Hämin-Kationen ein Raum von maximal 5,4 Å Höhe zur Verfügung (14,6 Å — 9,2 Å). Die scheibenförmigen Häminmolekeln müssen daher parallel zu den Silicatschichten liegen.

Mit Pyridin, das selbst als Kation und als Quellungsflüssigkeit in Montmorilloniten eingelagert werden kann³, läßt sich das Hämin in Freiheit setzen. Der Schichtabstand nach dem Eluieren mit Pyridin, Waschen mit Wasser und erneutem Eintauch von Natriumionen erniedrigt sich beim Trocknen bei 130 °C wieder auf 9,9 Ångström.

Nach den Angaben von CRUTE⁴ über die Struktur von Ni-Ätioporphyrin ist der Flächenbedarf für ein Hämin-Kation mit etwa 216 Å² dreimal so groß wie die Äquivalentfläche (72 Å²) für ein austauschbares einwertiges Kation. Die verfügbare Austauschkapazität sollte deshalb für diese großen Ionen auf etwa $\frac{1}{9}$ der totalen Austauschkapazität (= 0,111 · 81 mval/100 g =

9 mval/100 g Montmorillonit von Geisenheim) absinken. Der gefundene Wert von 4,2 mval/100 g Montmorillonit liegt etwa in dieser Größenordnung.

Die (001)-Interferenz des Hämin-Montmorillonits ist stark verbreitert. Der Schichtabstand läßt sich daher nicht mit großer Genauigkeit bestimmen. Höhere Ordnungen der (001)-Interferenzen treten nur mit sehr geringer Intensität auf. Dies und ihre Lage deuten darauf hin, daß keine völlig gleichmäßige Einlagerung des Hämins zwischen sämtliche Silicatschichten erzielt wurde. Dafür spricht auch, daß statt ca. 9 mval nur ca. 4,2 mval Hämin pro 100 g Montmorillonit gebunden wurden. Diese Differenz wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Diffusion der großen Kationen in dem nur ca. 5 Å dicken Schichtzwischenraum sicher behindert ist.

TREIBS⁵ konnte schon 1934 nachweisen, daß im Erdöl und Ölschiefer Porphyrine enthalten sind. Untersuchungen anderer Forscher⁶ bestätigten das Vorhandensein von Porphyrinen und -derivaten in Sedimenten und bituminösen Substanzen. Dies weist auf die organische Natur der Erdölvorstufen hin. Der Nachweis dieser empfindlichen Verbindung wurde als Beweis dafür angesehen, daß die Temperatur bei der Erdölbildung nicht über 250 °C, wahrscheinlich sogar nicht über 200 °C gestiegen sein kann, denn über 200 °C beginnt bereits die Decarboxylierung der im Erdöl nachgewiesenen Porphyrincarbonsäuren.

Thermische Abbauprobeversuche unter Luftabschluß haben nun gezeigt, daß das Porphyrinsystem im Kristallinneren der Montmorillonite selbst bei längerem Erhitzen auf 300 °C erhalten bleibt (Tab. 1). Offensichtlich wirken die großen Silicatschichten, die parallel zum Häminsistem liegen, auf dieses stabilisierend. Außer dem eingesetzten Hämin findet man in derartig erhitzten Hämin-Montmorilloniten noch andere Porphyrine, darunter Mesoporphyrin, Hämatoporphyrin und Ätioporphyrin, die auch aus natürlichen Erdölen und Ölschiefen isoliert werden konnten.

Der Chemismus der Reaktionen, welcher im Kristallinneren des Montmorillonits vom Hämin zum Meso-, Hämato- und Ätioporphyrin führt, ist noch nicht erforscht. Er wird besonders unübersichtlich, weil bei kurzzeitigem Erhitzen (15 Stdn.) auf 250° und 300 °C auch noch andere Porphyrine in sehr kleinen Mengen entstehen.

Von verschiedenen Seiten wird heute angenommen, daß zwischen den glimmerartigen Schichtsilicaten und

¹ A. WEISS u. G. KOCH, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt, 1960.

² A. WEISS, Dissertation, Darmstadt 1953.

³ H. v. OLPHEN u. J. DEEDS, Nature [London] **194**, 176 [1962]; A. GREENE-KELLEY, Trans. Farad. Soc. **51**, 412, 425 [1955].

⁴ M. B. CRUTE, Acta crystallogr. **12**, 24 [1959].

⁵ A. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **509**, 103 [1934]; **510**, 42 [1934]; **517**, 172 [1935]; Angew. Chem. **49**, 682 [1936]; Erdöl u. Kohle **1**, 137 u. 185 [1948].

⁶ M. BLUMER, Helv. chim. Acta **33**, 1627 [1950]; J. W. MOORE u. H. N. DUNNING, Ind. Engng. Chem. **47**, 1440 [1955].

Er- hitzungs- temp. [°C]	Er- hitzungs- dauer [Std.]	nach dem Erhitzen im Montmorillonit nachgewiesen *		
		Hämin	Mesopor- phyrin	Ätiopor- phyrin
200	15	++++	—	+
	50	++++	—	+
	150	++++	+	+
250	15	++++	+	+
	50	+++	+	++
	150	+++	+	++
300	15	+++	+	++
	50	+++	+	++
	150	++	+	+++

Tab. 1. Verhalten von Hämin-Montmorillonit beim Erhitzen. ++++ eingesetzte Mengen nahezu quantitativ gefunden, +++ größere Mengen, ++ geringe Mengen, + Spuren. * Nachweis papierchromatographisch nach R. KEHL und W. STICH (Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem. **289**, 6 [1951]) mit 2,6-Dimethyl-pyridin-Wasser (1 : 1) als Laufmittel.

⁷ C. E. WEAVER, Clays and Clay Minerals **8**, 214 [1960]; I. D. SCHUSS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **123**, 353 [1958].

⁸ U. HOFMANN u. W. IMMEL, in: W. IMMEL, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1960.

der Bildung von Erdöllagerstätten ein Zusammenhang besteht^{7,9}. So erhält z. B. der Ölschiefer aus der Grube Messel bei Darmstadt, in dem TREIBS³ Porphyrine nachgewiesen hatte, einen großen Anteil an Montmorillonit⁸, zwischen dessen Silicatschichten die verschiedensten organischen Verbindungen eingelagert sind. Die Extraktion von Häminderivaten aus solchen Schiefern erlaubt aber nicht zu folgern, daß bei der Entstehung des Erdöls die Temperatur nicht über 200–250 °C angestiegen sein kann. Wenn man aus diesen Vorkommen von Hämin auf die obere Temperaturgrenze während der Erdölentstehung schließen möchte, sollte sie wegen der stabilisierenden Wirkung der Silicatschichten um mindestens 100 °C nach oben verschoben werden. Damit spricht kein experimenteller Befund mehr gegen die Annahme solcher höheren Temperaturen von 200–300 °C, bei denen die Schichtsilicate als Katalysatoren für die Hydrierung, Isomerisierung, Alkylierung und Cracking wirken. Man muß daher auch eine direkte Beteiligung der quellungsfähigen Schichtsilicate bei der Entstehung des Erdöls in Betracht ziehen⁹.

⁹ A. WEISS u. G. ROLOFF, Internat. Clay Conf. 1963, **2**, im Druck.

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 69¹

Über Charge-Transfer-Beziehungen zwischen Schwefel und Jod

Von K.-H. LINKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
(Z. Naturforschg. **19 b**, 534–535 [1964]; eingegangen am 25. März 1964)

Einige anorganische und organische Jodide bilden mit Schwefel feste Additionsverbindungen der allgemeinen Formel $RJ_n \cdot nS_8$. Kristallstruktur-Untersuchungen an $CHJ_3 \cdot 3S_8$ ² und $SbJ_3 \cdot 3S_8$ ³ führten zu der Ansicht, daß diese Verbindungen zu den sog. Charge-Transfer-Komplexen⁴ gehören. Bei Ersatz von S_8 durch S_7NH , S_4N_4 oder $S_4(NH)_4$ konnten keine entsprechenden Additionsverbindungen erhalten werden⁵, so daß zur Verbindungsbildung möglicherweise der gesamte S_8 -Ring erforderlich ist. Zur Diskussion dieser Frage wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden von $CHJ_3 \cdot 3S_8$, $AsJ_3 \cdot 3S_8$, $C_2J_4 \cdot 4S_8$, $P_2J_4 \cdot 4S_8$ und von Mischungen von CHJ_3 und S_8 (1:1, 1:2, 1:3), von CHJ_3 und S_7NH (1:1, 1:2, 1:3), von J_2 und $2S_8$ und von J_2 und $2S_7NH$, jeweils gelöst in Cyclohexan, aufgenommen. In einigen Fällen traten geringe Verschiebungen von Absorptionsbanden der

Komplekkomponenten zu kürzeren Wellenlängen hin auf. So wurde an Mischungen von Jodoform und Schwefel bei der Zusammensetzung $CHJ_3 + 2S_8$ im Vergleich mit anderen Mischungsverhältnissen eine maximale Blauverschiebung (5 m μ) festgestellt, die auf das Vorliegen eines Molekelkomplexes $CHJ_3 \cdot 2S_8$ in der Lösung hinweisen könnte. Die IR-Spektren (1–24 μ) der oben angeführten Additionsverbindungen zeigten nur bei den festen Substanzen deutliche Veränderungen der Absorptionsbanden der Komplekkomponenten. Es traten Rotverschiebungen auf, die z. B. bei Banden des Jodoforms 23 cm⁻¹ bzw. 5 cm⁻¹ betrug.

Bei der Lösung von $CHJ_3 \cdot 3S_8$ in Schwefelkohlenstoff konnten zwei neue Absorptionsbanden bei 733 cm⁻¹ und 762 cm⁻¹ beobachtet werden. Ihre Intensitäten erreichten etwa zwei Std. nach dem Lösen der Substanz ein Maximum und nehmen dann wieder ab. Auch eine Lösung von $P_2J_4 \cdot 4S_8$ in Schwefelkohlenstoff zeigt an derselben Stelle die beiden Absorptionen neben einer dritten Bande bei 700 cm⁻¹, die aber wohl einem Umsetzungsprodukt von Diphosphortetrajodid mit Schwefel zuzuordnen ist. Hierbei dürfte es sich allerdings nicht um zwei für einen Molekelkomplex charakteristische Absorptionsbanden handeln. Sie werden sehr wahrscheinlich durch eine Reaktion des Schwefelkohlenstoffs hervorgerufen und weisen vermutlich auf C–S-Bindungen hin.

¹ 68. Mitt. F. FEHÉR u. K.-H. LINKE, Chem. Ber. (im Druck).

² T. BJORVATTEN, Acta chem. scand. **16**, 749 [1962].

³ T. BJORVATTEN, O. HASSEL u. A. LINDHEIM, Acta chem. scand. **17**, 689 [1963].

⁴ Vgl. hierzu G. BRIEGLEB, „Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

⁵ F. FEHÉR, D. HIRSCHFELD u. K.-H. LINKE, Acta crystallogr. **15**, 1182 [1962].