

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöles

Engler, Carl

Berlin, 1907

Die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls

[urn:nbn:de:bsz:31-266553](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266553)

steht in Uebereinstimmung mit dem Vorkommen des Erdöls längs großer Gebirgszüge. Damit steht keineswegs im Widerspruch, daß lokal das Erdöl aus tieferen Schichten auch in die Rückenregionen von Schichtensätteln gelangen kann, ohne ein Destillat aus dem Erdinnern zu sein.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse widerspricht es keinerlei Tatsachen, anzunehmen, daß die gewaltsame Reaktion, welche den Endprozeß der Erdölbildung darstellt, eine durch Wärme und Druck bewirkte Zersetzung teilweise schon bituminiertes Fettreste gewesen ist, wobei nicht bloß die normalen Drucke und Temperaturen der Erdkruste in Rechnung zu ziehen sind, sondern auch erhebliche Steigerungen derselben, welche durch Faltungen, Verwerfungen, vielleicht auch durch seismische Vorgänge und durch andere der oben erwähnten Einflüsse hervorgerufen werden können.

Daß dabei oftmals Wanderungen des Oeles aus kompakten dichten in poröse Schichten wie Sand usw. eintreten, ist selbstverständlich und ebenso, daß bei solchen Wanderungen erhebliche Veränderungen der Beschaffenheit des Erdöls — Beseitigung asphaltartiger u. a. Bestandteile — durch Berührung mit Ton, Filtration durch Sand usw. stattgefunden haben können, worauf schon früher wiederholt hingewiesen worden ist.

Die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.

Eine notwendige Folge gewaltsamer Zersetzung hochmolekularer Verbindungen unter Abspaltung kohlenstoffärmerer Glieder der Methanreihe ist die Bildung ungesättigter Restspaltstücke⁵²⁾. Und wenn diese in späteren Perioden wieder in niedere Temperaturen gelangen, so muß bei einem dafür günstigen Gleichgewicht jene Selbstpolymerisation derselben erfolgen, deren tatsächliches Eintreten mir⁵³⁾ nicht nur bei dem künstlichen Druckdestillat aus Tran, sondern auch bei Destillaten hochsiedender Teile von Erdöl, Braunkohlenteeröl u. a. experimentell nachzuweisen gelang⁵⁴⁾.

Dasselbe stellte Ubbelohde in anderer Weise durch die Beobachtung fest, daß ein frisch destilliertes Mineralschmieröl in ver-

⁵²⁾ Siehe auch schon Thorpe und Young (Lieb. Ann., 165, 1872, S. 1) über die Zersetzung des Paraffins unter Druck.

⁵³⁾ Engler: Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 30, 1897, S. 2358.

⁵⁴⁾ Umgekehrt nimmt Moissan (Rev. génér. d. Sc., 1901, S. 946; Geol. Zentralbl., 1902, Bd. II, S. 483) für die aus Karbiden gebildeten Kohlenwasserstoffe eine nachträgliche, unter der Einwirkung einer Temperaturerhöhung stattfindende Polymerisation an.

schlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 Monaten einen Zähigkeitszuwachs von 2% und nach einem weiteren Monat von nochmals 0,4% aufwies. Die Methode ermöglicht etwa 100 mal kleinere Differenzen zu bestimmen, als die durch das spezifische Gewicht, und empfiehlt sich zur Ermittlung kleiner Differenzwerte auch für die Erforschung der Selbstpolymerisation (mündliche Mitteilung).

Auch aus theoretischen Gründen ist es wahrscheinlich, daß ungesättigte Spaltstücke von dem starken Additionsvermögen der Olefine, Acetylene usw., welche sich bei höheren Temperaturen gebildet haben, bei niederen Temperaturen in langer Zeit sich wieder vereinigen, handelt es sich doch auch bei der hier in Betracht kommenden mesomorphen (siehe unten) Polymerisation um einen exothermen Vorgang, der unter Umständen unter heftiger Wärmeentwicklung vor sich gehen kann. J. Blyth und A. W. Hofmann⁵⁵⁾ beobachteten, daß beispielsweise bei der Polymerisation des Styrols die Temperatur plötzlich so hoch stieg, daß das Thermometer, um es zu retten, schleunigst entfernt werden mußte. Auch Holzöl entwickelt nach Kronstein⁵⁶⁾ während der Polymerisation soviel Wärme, daß es, falls man nicht dagegen wirkt, bis zur Verkohlung und Acroleinbildung zerstört wird. Ein schönes Beispiel der in Phasen verlaufenden Selbstpolymerisation bildet auch das neuerdings von Krämer (Chem.-Ztg., 1907, 677) herangezogene Cyclopentadien.

Die Priorität des Gedankens, daß die schweren Teile des Erdöls zum Teil durch Polymerisation, also erst nachträglich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung irgend eines Agens, z. B. von Schwefelsäure oder Wasser, entstanden seien, gebührt, worauf ich schon in den Jahren 1887 und 1888 wiederholt hingewiesen habe⁵⁷⁾, J. A. Le Bel⁵⁸⁾, während G. Krämer und Spilker⁵⁹⁾ auch Additionen heterogener Komponenten mit heranzogen. Im Jahre 1896 begründet Fr. Heusler⁶⁰⁾ gestützt auf seine Versuche der Polymerisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorids seine Ansicht, wonach die in einem ersten Stadium gewalt-

⁵⁵⁾ Lieb. Ann., 53, 1845, S. 289.

⁵⁶⁾ Deutsches Reichspatent No. 170 788.

⁵⁷⁾ Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gew.-Fl., 1887, Novemberheft, S. 641.

⁵⁸⁾ Compt. rend., 73, 1871, S. 499; 81, 1875, S. 967; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 9, 1876, S. 60.

⁵⁹⁾ Ibidem, 24, 1891, S. 2785. G. Krämer spricht sich (Ver. z. Beförd. d. Gew.-Fl., Sitz-Ber., 1885, S. 304) ebenfalls für die Möglichkeit nachträglicher Bildung der schweren Kohlenwasserstoffe aus primären leichten Oelen aus.

⁶⁰⁾ Ztschr. f. angew. Chemie, 1896, S. 288, 318; Nchr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, Heft 1.

samer Reaktion aus Fettresten gebildeten, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich nach einem analogen Vorgang zu Schmierölen polymerisierten. Da auch hier die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids nur eine Beschleunigung einer auch für sich allein langsam verlaufenden Reaktion bedeutet, so ist klar, daß im Laufe der Aeonen dasselbe durch Selbstpolymerisation allein erfolgen muß. - Auch *Charitschkoff* (1896), und später *Tschugajeff* (1904), nimmt nach *Walden*⁶¹⁾ eine solche Bildung hochmolekularer Oele im Laufe einer „jahrtausendlangen Evolution“ an. Ohne eine Mitwirkung besonderer Stoffe, namentlich auch des Wassers, in diesem natürlichen Polymerisierungsvorgang in einzelnen Fällen gänzlich ausschließen zu wollen, glaube ich auf Grund meiner Wahrnehmungen an dem von Anfang von mir vertretenen Gedanken der Selbstpolymerisation festhalten zu sollen.

Von hervorragender Bedeutung für die Erklärung der natürlichen Bildung der *Naphtene* sind die schon vorher von *Aschan*⁶²⁾ auf Grund seiner experimentellen Arbeiten gegebenen Darlegungen über diesen Vorgang. Es ist ihm gelungen, das Amylen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid in ein Naphten, daneben Schmieröl und Paraffin überzuführen, und er erklärt die Bildung derselben Produkte in der Natur durch Umwandlung des aus tierischen Resten gebildeten „Proto-petroleums“ in ähnlicher Weise aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch die kondensierende Wirkung von Druck und Wärme oder anderer Agentien.

Die im hiesigen Laboratorium von mir gemeinschaftlich mit *Eberle* ausgeführten Versuche stützen die Auffassung von *Aschan*⁶³⁾. Ein Hexylen (symm. Methyl-Propyl-Aethylen von *Kahlbaum*) $D_{15}^{15} = 0,6870$ von Sd.-P. 67/68° 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 360—365° erhitzt, zeigt nach dem Erhitzen eine $D_{15}^{15} = 0,7282$ und siedet zwischen 67 und 240° (von 67—85°: 35%; 86—240° 58%). Die Bromabsorption nach *Frank* (*Lunge*, chem.-tech. Unt.-Meth., III. Aufl., II, S. 755) beträgt vor dem Erhitzen 32 ccm n_{10}^{10} nach dem Erhitzen 21,1 ccm, die Fraktion 67—240° zeigt nur noch 13,0 ccm Verbrauch. Ferner hat im hiesigen Labo-

⁶¹⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 1156.

⁶²⁾ *Markownikoff* u. *Oglobin* (*Ann. chim. phys.* 6, Bd. 2, 1884, S. 467; *Lieb. Annal.*, 301, 1898, S. 202) nehmen an, daß die Bildung der hochsiedenden Oele eine Folge der primären Oxydation niedrig siedender Kohlenwasserstoffe sei, unter nachfolgender Polymerisation der ungesättigten Oxydationsprodukte.

⁶³⁾ *Lieb. Annal.*, 324, 1902, S. 1; *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 31, 1898, S. 1803.

ratorium Rogowski gefunden, daß Propylen beim Erhitzen auf 400—405° mehr als zur Hälfte in ein Gas übergeht, welches durch Brom nicht mehr absorbierbar ist und in dem er das Trimethylen durch Ueberführung in Penta- und Hexachlorpropan nachwies.

Bekannt ist außerdem durch die Versuche von Sokowin⁶⁴), daß Propylenbromid im Druckrohr bei 230—240° bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Trimethylenbromid übergeht.

Der Rest der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann dann zu Schmierölen polymerisieren.

De Wilde⁶⁵) glaubt in der Bildung von Naphten-Erdölen nach Sabatier-Senderens einen durchschlagenden Einwand gegen die organischen Hypothesen gefunden zu haben, ohne zu bedenken, daß als primäres Produkt dabei ebenfalls pennsylvanisches „Erdöl“ auftritt, welches dann erst durch spätere Umwandlung in kaukasisches Oel übergeht, was natürlich gerade so gut für alle anderen Hypothesen in Anspruch genommen werden kann, da, wie oben nachgewiesen, sowohl die Bildung der Schmieröle, als auch die der Naphtene aus „Protopetroleum“ experimentell dargetan ist.

Wenn man die im hiesigen Laboratorium von A. Kronstein⁶⁶) durchgeführten experimentellen Untersuchungen über Polymerisation von Styrol, Holzöl, Zimtsäureallylester usw. zugrunde legt, so kann es sich bei der Selbstpolymerisation des Erdöls jedenfalls nicht um einen euhymorphen, sondern höchstwahrscheinlich nur um einen mesomorphen, oder einen ähnlichen, uns vielleicht noch nicht näher bekannten Prozeß handeln, d. h. wir haben in den Erdölen die (kolloidale? Walden) Lösung polymerisierter, amorpher Zwischenprodukte in primären monomolekularen oder in überhaupt nicht polymerisierenden, z. B. gesättigten Ölen zu erblicken. Es ist uns in letzter Zeit gelungen, durch fraktionierte Vakuumdestillation eines galizischen Erdöls ca. 1% einer unter 10,5 mm Druck bei 240° übergehenden Fraktion von 25° Rechtsdrehung (Sacch. 200 mm) zu isolieren⁶⁷), die sich von der unmittelbar vorher übergehenden Fraktion durch auffallende Schwere und Dickflüssigkeit unterschied⁶⁸), und die in ihrem Verhalten vollständig an ein mesomorphes Zwischenprodukt erinnert. Bei 12 stündigem Erhitzen im Druckrohr auf 405

⁶⁴) Chem.-Ztg., 1906, S. 826.

⁶⁵) A. a. O.

⁶⁶) A. Kronstein: Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 35, 1902, S. 4150 und 4153.

⁶⁷) Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Fraktion, die einem Kohlenwasserstoff (C_nH_{2n-2}) entspricht, soll später berichtet werden.

bis 410° zerfällt dieses dicke Oel zum größten Teil in ein ganz dünnflüssiges Oel, welches fast vollständig zwischen 30 und 300° übergeht; ein kleiner Rest besteht aus einer asphaltartigen Masse, aus welcher nur bei ganz hoher Temperatur sich noch wenig eines zähflüssigen halbfesten Destillates übertreiben läßt. Die oberhalb dieser starkaktiven Fraktion übergehenden Teile des Rohöls nehmen zwar an Aktivität wieder ab, werden aber immer noch dickflüssiger, bis sie infolge der auch im Vakuum zu hoch werdenden Temperatur dissoziieren und wieder dünnflüssiger werden. Ohne dies würden sie, wie fraktioniertes Ausfällen zeigt, immer noch dicker werden.

Ebenso haben uns unsere Versuche gezeigt, daß auch die Balsame, wie z. B. Canadabalsam und Copaivabalsam, in der Hauptsache einem mesomorphen Zwischenprodukt der ersten Polymerisationsphase neben den Oxydationsprodukten der Harzsäure ihre Konsistenz verdanken⁶⁸⁾, während Bernstein und Copal und wie ich hier nach schließe, auch andere benzolunlösliche fossile Pflanzenharze in der Hauptsache solche Polymerisationsstadien sind, in denen das Produkt der zweiten, euthymorphen, Phase, also die unlösliche Endform, enthalten ist. Und ebenso wie in den Balsamen die hochmolekularen mesomorphen Zwischenprodukte zweifellos durch Aufbau aus ätherischem Oel und nicht durch Abbau gebildet sind, muß auch für die schwersiedenden Produkte des Erdöls, also die dicken Schmieröle, in der Hauptsache eine natürliche Synthese durch polymerisierenden Aufbau angenommen werden. Diese Annahme erhält durch die von mir nachgewiesene, schon oben erwähnte Selbstpolymerisation des durch Druckdestillation gewonnenen „künstlichen Erdöls“, sowie der durch Dissoziation dicker Schmieröle (z. B. beim Crackingprozeß) entstehenden Zersetzungsöle eine gewichtige, experimentelle Stütze.

Mag deshalb auch der gewaltsame Abbau der organischen Fettreste durch Wärme oder auch selbst durch Fermentation erfolgt sein, so werden wir stets darauf ein zweites langsames Stadium der Polymerisation eines Teiles der im ersten Stadium gebildeten ungesättigten Produkte zu Schmierölen anzunehmen haben,

⁶⁸⁾ Die übergehenden Tropfen sinken in dem unmittelbar vorher destillierten Oel sofort unter und setzen sich am Boden des Gefäßes als dicke, von der oberen scharf abgetrennte Schicht ab.

⁶⁹⁾ Daß Auto-Polymerisation und Autoxydation in ursächlichem Zusammenhang stehen und sich gegenseitig beeinflussen bzw. beschleunigen können, habe ich schon früher (siehe Engler und Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, p. 179) ausgeführt; auch Tschirch (die „Harze etc.“, II. Aufl., p. 22) nimmt dies an.

das „Protopetroleum“ wandelt sich in Petroleum um. Nebenher geht die Isomerisation der ungesättigten Spaltstücke zu Naphtenen.

Daß aber auch schon im künstlichen Protopetroleum bei der Druckdestillation direkt gebildete Schmieröle sich (neben Paraffin) finden, habe ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit L. Singer⁷⁰⁾ nachgewiesen. Die von Marcusson⁷¹⁾ neuerdings behandelte Frage, ob die Schmieröle lediglich primäres Produkt der Fettzersetzung seien, wofür er sich ausspricht, oder ob sie sich aus primären, niedermolekularen Spaltstücken gebildet haben, muß deshalb prinzipiell dahin beantwortet werden, daß beides der Fall war und daß es lediglich von der lokal jedenfalls sehr verschiedenen Intensität bzw. Geschwindigkeit der Erdölbildung abhing, ob mehr primär oder mehr sekundär gebildetes Schmieröl entstand. Ich glaube letzteres annehmen zu sollen. Die Bildung des optisch aktiven Teils aus Cholesterin kann unabhängig davon direkt verlaufen sein oder ebenfalls unter Polymerisation.

Der Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls.

Die neuerdings viel diskutierte Frage des Ursprungs der optischen Aktivität des Erdöls beansprucht ein ganz besonderes Interesse, weil sie mit der Frage der Muttersubstanz des Erdöls direkt und indirekt aufs engste zusammenhängt. Walden, dessen Verdienst es ist, das genauere Studium dieser Frage angeregt zu haben, vertritt die Ansicht, daß es wesentlich pflanzliche Stoffe seien, die diese Muttersubstanz abgegeben haben, weil das Pflanzenreich einen größeren Reichtum an optisch aktiven Substanzen besitze, als das Tierreich, und weil gewisse fossile Materialien einerseits die lange Lebensdauer der vegetabilen optischen Aktivität erwiesen, andererseits dieselben ebenfalls rechtsdrehend seien. Hätten wir, worauf besonders Marcusson hinwies, nicht auch eine ausreichende Menge optisch aktiver Stoffe des Tierreiches, gäbe es ferner außer dem dextrogyren Petroleum optisch aktive fossile Reste des Tierreiches, welche linksdrehend sind, so würden die Postulate Waldens einen gewichtigen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit der vegetabilischen Hypothese darstellen. Warum aber sollen, so könnte man fragen, bei den gewaltigen Ablagerungen animalischen fossilen Materials (Foraminiferenschlamm, Korallenstöcke, Aüsternbänke, Stromatoporenriffe, Schneckensande, Radiolarienschlamm, Schwammriffe, Fisch-

⁷⁰⁾ Engler & Singer, Ber. d. D. Chem. Ges., 26 (1893), 1449.

⁷¹⁾ Chem.-Ztg., 1906, S. 788.