

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöles

Engler, Carl

Berlin, 1907

Die Rohmaterialien des Erdöls

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

aktiven Produkte eine Autoaktivierung anzunehmen, deren theoretische Zulässigkeit noch weiter unten erörtert wird.

Die Frage des Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität des Erdöls und der seiner Muttersubstanzen, insbesondere die Frage, ob mehr tierische oder mehr pflanzliche Substanzen oder gar nur die eine Gattung mitgewirkt haben, bedarf noch weiterer Klärung. Im allgemeinen herrscht die Ansicht vor, daß beide Arten von Materialien zur Bildung beigetragen haben. Der beiderseitige quantitative Anteil dürfte schwer festzustellen sein; vom Standpunkte des Chemikers ist diese Frage auch weniger wichtig, und ich stimme hierin vollständig mit meinem verehrten Freunde Le Bel überein, der mir unlängst schrieb: „Ob das Rohöl von Pflanzen oder von Tieren her stammt, scheint mir Nebensache, sehr interessant hingegen, ob organisch oder anorganisch.“ — Diese Frage darf jedoch im Hinblick auf die vorerwähnten Tatsachen und Gesichtspunkte vorläufig als erledigt und zugunsten der organischen Hypothese als entschieden betrachtet werden¹⁰⁾.

Von wissenschaftlichem Interesse ist unter Zugrundelegung der organischen Hypothese ganz besonders die Frage nach der chemischen Natur der Stoffe, welche das Erdöl geliefert haben, ob es Kohlenhydrate, ob es Fette, Harze, Proteinstoffe usw. gewesen sind. Zur Entscheidung dieser Kontroverse wäre es aber dann allerdings wieder von größter Wichtigkeit, zu wissen, ob pflanzliche oder tierische Reste die Muttersubstanzen sind.

Die Rohmaterialien des Erdöls.

Gegenüber dem wiederholt erhobenen Einwand, daß es an genügenden Massenansammlungen von Tiersubstanz für den tatsächlich vorhandenen Petroleumvorrat fehle, muß auf die zahlreich vorhandenen periodischen Anhäufungen solcher Reste der fossilen Fauna, besonders im Tertiär, verwiesen werden, sowie auf natürliche Katastrophen, wovon Höfer¹¹⁾ eingehend berichtet. Man darf sich durch Berechnungen wie diejenigen de Wildes (Mon. scient., 1907, 306) über die zur Bildung unserer großen Erdöllager erforderlichen Massen tierischer Reste nicht verblüffen lassen, reichte doch schon ein relativ so geringer Vorrat an Bitumen, wie z. B. derjenige des Posidonomyenschiefers von

¹⁰⁾ Gegenüber der mir von hervorragender Seite zugunsten der organischen Hypothese ins Feld geführten Tatsache des Siliciumgehalts der Erdöle sei darauf verwiesen, daß Drechsel (Zentr.-Bl. f. Physiol., 1897, 361) z. B. in den Federn organische Kieseleseter aufgefunden hat und daß ähnliche Verbindungen in der Tier- und Pflanzenwelt verbreitet sein dürften.

¹¹⁾ Höfer: „Das Erdöl“, II. Aufl., 202 u. f.

Württemberg (Reutlingen) aus, um das von Z u b e r zu 64 Millionen Tonnen berechnete gesamte Erdölvorkommen Galiziens zu liefern (siehe E n g l e r, Ber. d. D. chem. Ges., 33, 1900, 17). Man hat auch zu berücksichtigen, daß, wie bei A r r h e n i u s¹²⁾ zu lesen ist, in den älteren geologischen Perioden stärkere Klimawechsel und dementsprechend wiederholt gesteigertes Leben stattgefunden haben. Für die Eozänzeit z. B. kann man für eine dort herrschende um 8—9° höhere Temperatur als die jetzige die doppelte Entwicklungsgeschwindigkeit der Organismen wie heute berechnen und demgemäß auch die doppelte Produktion an organischen Resten der dort wuchernden Flora und Fauna. Gerade aber im Tertiär finden sich sehr viele große Erdöllager. Und wenn zugunsten der vegetabilischen Hypothese hervorgehoben wird, daß im allgemeinen in der Natur die pflanzlichen Reste vorwalten, so kann dies keinen durchschlagenden Grund gegen die Annahme abgeben, daß trotzdem gerade das Petroleum den Rest animalischen Lebens früherer Epochen darstellt, zumal da bei Abwägung der gegenseitigen Mengenverhältnisse das Petroleum doch nur einen kleinen Bruchteil der fossilen Pflanzenreste ausmacht, die Annahme seines tierischen Ursprungs somit auch in dieser Hinsicht den tatsächlichen Mengenverhältnissen ungefähr entspricht. Es wäre anderenfalls gerade so logisch zu sagen, die Kreide ist pflanzlichen, und der Kieselguhr anorganischen Ursprungs, weil es gewaltige Massen auf vegetabilischem Wege gebildete Kalkalgenriffe, bzw. auf anorganischem Wege gebildete Kieselsäure gibt, während es trotzdem zweifellos feststeht, daß Kreide sowohl wie Kieselguhr tierischen Ursprungs sind. Die Beantwortung dieser Frage fällt in erster Reihe der Geologie zu.

Als schwerwiegende, zugunsten der animalischen Hypothese sprechende Tatsache bleibt bestehen, daß im allgemeinen ein genetischer Zusammenhang zwischen den massenhaften notorisch fossilen Pflanzenresten (Steinkohle, Braunkohle usw.) einerseits, und Erdöl andererseits nicht besteht, mit anderen Worten, daß Petroleumlager und Kohlenflöze völlig unabhängig voneinander auftreten. Ein oder auch einige vereinzelt Fälle sporadischen Vorkommens kleiner Erdölmengen in Steinkohlenlagern¹³⁾ können die Allgemeinbedeutung dieser Tatsache ebensowenig alterieren, wie das wiederholte Auffinden von Erdöl in den Wohnkammern von Muscheln, Ammoniten usw. eine Entscheidung zugunsten der animalischen Hypothese, oder das Auftreten kleiner Erdöl-

¹²⁾ A r r h e n i u s: „Das Werden der Welten“, 1907, 48.

¹³⁾ Siehe z. B. das Auftreten von Erdöl in der Steinkohle von Shropshire bei Wombridge, von Dawley und The Dingle. (H ö f e r, Erdöl usw., II. Aufl., S. 180.)

tröpfchen in Eruptivgestein zugunsten der anorganischen, herbeizuführen geeignet ist, zumal, da das seltene Vorkommen kleiner Mengen Erdöl in Steinkohle von der Geologie auf die Einflüsse tierischer Reste zurückgeführt wird. Auch in Kalisalzlagern hat man ja neuerdings Erdöl gefunden, ohne daß es jemand einfällt, deshalb zu behaupten, daß es sich aus Kalisalzen gebildet habe. Kurz, im allgemeinen schließt Erdöl das Vorkommen von Kohle und Kohle das Vorkommen von Erdöl aus.

Neben den tierischen Resten dürfte deshalb mehr nur eine Mikroflora für die Petroleumbildung in Betracht kommen, worauf schon früher insbesondere Witt, Stahl, ganz besonders aber auf Grund ihrer bemerkenswerten Versuche mit Seeschlick G. Krämer und Spilker, neuestens auch Potonié, hingewiesen haben. Seitdem ich auf Anregung des letzteren mit A. Gödicke den schon stark in Zersetzung übergegangenen Schlamm von *Microcystis flos aquae* (Wasserblüte) aus dem Wannsee bei Berlin untersucht und dabei gefunden habe, daß sich darin Fett schon auf 20% und mehr angereichert hat, während die frische Pflanze nur 157% enthielt¹⁴⁾, bin ich der Ansicht, daß auch Algen und ähnliche pflanzliche Gebilde gerade so wie Tierleiber der Makro- und Mikrofauna ohne die Bildung kohligter oder huminartiger Stoffe sich zersetzen und unter Hinterlassung von Pflanzenfett, Wachs usw., damit das Rohmaterial für das Erdöl geliefert haben können.

Bezüglich dieser Frage scheinen also Geologen und die in dieser Frage berufensten Chemiker wie Krämer, Walden, Zaloziecki, Marcusson, Aschan, Rakusin, Neuberger u. a. sich mehr und mehr in der Annahme zu vereinigen, daß eben-

¹⁴⁾ Wasserpflanzen aus dem Altrhein bei Karlsruhe (Bodensee bei Eggenstein) ergaben folgenden Fettgehalt der Trockensubstanz:

Grünalgen, von Schnecken, Muscheln etc. befreit	1,6%
Dieselben, inkl. Schnecken etc.	2,0%
Wassermoos (<i>Hypnum aduncum</i>)	1,0%

Von anderen sind auch erheblich höhere Fettgehalte in Algen usw. festgestellt. — Die Fettsubstanz der von tierischen Anhängseln befreiten Grünalgen erwies sich als optisch inaktiv. Dieser Befund ist insofern von Interesse, als sich das mir von Herrn Prof. Krämer freundlichst zur Verfügung gestellte Seeschlickbitumen nach Destillation im Vakuum in 50% Benzollösung stark rechtsdrehend (1. Destillat 6,3° [Sacch.], 2. Destillat 9 bis 12° [Sacch.]) zeigte. Mit der optischen Prüfung des Fettes verschiedener Wasserpflanzen sind wir zurzeit beschäftigt.

¹⁵⁾ Ich fasse fernerhin alle diese Stoffe unter der Bezeichnung „Fettstoff“ zusammen.

sowohl Tiere als Pflanzen das Rohmaterial für das Erdöl abgegeben haben.

Aus welchen organischen Verbindungen bzw. aus welchen Teilen der Tier- und Pflanzensubstanz hat sich nun aber das Erdöl gebildet? Hinsichtlich dieser chemisch viel interessanteren Frage herrscht zurzeit noch weniger Uebereinstimmung.

Wie schon vor Jahren, als es mir gelungen war, verschiedenartige natürliche, auch synthetische Fette in „Erdöl“ umzuwandeln, bin ich auch noch heute der Ansicht, daß für die Erdölbildung in der Hauptsache nur die festen und flüssigen Fettstoffe inkl. der Fettwaxe und Wachse¹⁵⁾ in Betracht kommen. Das erste Stadium der Umwandlung der abgestorbenen Organismen besteht naturgemäß in der fermentativen Zersetzung der notorisch leichter zersetzlichen Nicht-Fettstoffe, also Proteinstoffe, Zellsubstanz, Stärke, Zucker, Gummi usw., welche ihrer Hauptmasse nach dabei „verschwinden“, d. h. sich in Wasser, Gase (Kohlensäure, Sumpfgas, Stickstoff usw.) spalten¹⁷⁾, während die Fettstoffe zurückbleiben. Daß nebenbei auch noch andere Dauerstoffe wie z. B. Harze, Terpene etc. sich an der Erdölbildung beteiligt haben, soll keineswegs beabredet werden.

Der von Neuberger¹⁷⁾ vertretenen Auffassung, daß diesen Fettresten sich auch die durch Zersetzung und Fäulnis von Eiweiß aus den Aminofettsäuren gebildeten Fettsäuren beimischen, muß zugestimmt werden; ich bin aber der Meinung, daß dieselben quantitativ nur einen sehr geringen Teil ausmachen können¹⁸⁾: denn es ist doch immerhin auffällig, daß man bis jetzt nicht mehr stickstoffhaltige Reste gefunden hat, auch scheint nach den vorliegenden Resultaten die Hauptmenge der Spaltprodukte der Eiweiße hauptsächlich nur aus kleineren Kohlenstoffketten zu bestehen.

¹⁵⁾ Siehe Tappeiner, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 15, (1882), S. 999; 16, (1883), S. 1734. Hoppe-Seyler, ibidem, 16, (1883), S. 122; Zeitschrift f. physiolog. Chemie, 10, (1886), S. 409. Ueber Vergärung von Algen unter Wasser. Phillips, „Researches Phenom. etc. of Gases“, 1893, Part. II, S. 22.

¹⁷⁾ Biochem. Zeitschr., 1, (1907), S. 368.

¹⁸⁾ Die Angabe Neuberger's [a. a. O., S. 372, auch Anmerkung 1)], daß ich erst nach seinem Vortrag in Meran den Stickstoffgehalt des Erdöls auf die Anteilnahme der Proteine bei seiner Bildung angenommen hätte, ist nicht richtig, da ich schon lange vor der Meraner Versammlung (1905) die Bildung der Stickstoffbasen des Erdöls auf tierische Stickstoffreste zurückgeführt habe. (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 21, (1888), S. 1821; Chem. Ind., 18, (1895), S. 37; und die bei mir ausgearbeitete Dissertation von J. Jakunski (1898), S. 9.)

Bemerkenswert ist endlich, daß sich bei der hier ausgeführten Untersuchung des aus Schlamm von teilweise schon verfaulten Wasserblüte des Wannsees dargestellten Fettwaxes ein irgendwie nennenswerter Unterschied der Eigenschaften desselben gegenüber dem Fettwax aus frischer Wasserblüte nicht hat wahrnehmen lassen. In beiden Fällen bildete der Fettstoff wachsartige Massen vom Schmelzpunkt 33—36°. Eine Beeinflussung der Qualität dieses Fettes durch Fettsäuren aus Proteinen hat also nicht stattgefunden. Grundsätzlich ist aber zuzugeben, daß in den petrolbildenden Fettresten auch aus Eiweiß gebildete Fettsäuren enthalten sind oder doch sein können, und man hat ja in den Zersetzungsprodukten des Eiweisses auch schon Verbindungen mit längeren Kohlenstoffketten nachweisen können¹⁹⁾.

Nicht in Betracht kommen meines Erachtens die Kohlenhydrate, wie Zellulose, Stärke usw., die an der Erdölbildung ebensowenig wie an der Bildung des Bitumens²⁰⁾ der fossilen Kohlen wesentlich teilnehmen. Es fehlt im Falle des Erdöls die Kohle, die dabei erwartet werden müßte²¹⁾. Der von Walden zur Beseitigung dieses Einwurfes mit angeführte Gehalt des Erdöls an „Molekularkohlenstoff“, welcher früher von Rakusin²²⁾ durch Lichtabsorption nachgewiesen worden war und dessen Bildung Charitschkoff²³⁾ auf eine Dehydrogenisation von Erdöl durch Schwefel zurückführte, wird von jenem²⁴⁾ neuestens selbst aufs Bestimmteste in Abrede ge-

¹⁹⁾ Gautier & Etard glauben in gefaultem Eiweiß Aminostearinsäure gefunden zu haben (Compt. rend. 97, 263); Skraup findet Dioxydiamino-Korksäure (Z. f. physiol. Chem. 42, 294), Caseinsäure (ibid. S. 274), Leimsäure (Wien. Mon. H. 26, 252); Wohlgemuth, Oxydiaminosebacinsäure (Ber. d. D. chem. Ges. 37, 4362); E. Fischer & Abderhalden (Z. f. physiol. Chem. 42, 540) Diaminotrioxydodekansäure.

²⁰⁾ Dieses haben wir uns aus tierischen Einschlüssen, also aus deren Fettresten, in manchen Fällen wohl auch pflanzlichen Fettstoffen, Harzen etc. entstanden zu denken (siehe bei Höfer: Das Erdöl, II. Aufl., S. 202, nach welchem, S. 180, auch der Stickstoffgehalt der Kohle allgemein von tierischen Beimengungen abgeleitet wird) und nicht aus den Kohlenhydraten. Siehe ferner bei Stahl: Chem.-Ztg., 1905, S. 665. Auch J. F. Hoffmann: Gerland, Beitr. z. Geophysik, Bd. 7, 1905, S. 374, nimmt für die Bitumenbildung neben gummiähnlichen Stoffen hauptsächlich niedere Organismen, in erster Reihe eine Mikrofauna als Muttersubstanz an, welche zugleich auch den Stickstoff geliefert haben.

²¹⁾ Siehe darüber auch Stahl (Chem.-Ztg., 1905, S. 666), welcher sich neuerdings ebenfalls für tierischen Ursprung ausspricht.

²²⁾ Siehe bei Walden: Chem.-Ztg., 1906, S. 1169, nach dem „Journ. russ. phys.-chem. Ges.“ 1904 u. 1905.

²³⁾ Chem.-Ztg., 1903, S. 731.

²⁴⁾ Rakusin: „Untersuchung des Erdöls“, S. 193.

stellt, indem er sich die Bildung kohligter Substanzen des Erdöls mehr nach Analogie eines Karamelisierungsprozesses verlaufen denkt. Eine ähnliche Auffassung vertritt auch Marcusson²⁵ und hält den „Molekularkohlenstoff“ für kolloidalen, in gewöhnlicher Weise durch Oxydation und Polymerisation entstandenen Asphalt. Er führt den Nachweis, daß nach Ausscheidung des Asphalts nach der Holdeschen Methode das polarisierte Licht glatt durch das Oel hindurchgeht.

Für die Annahme, daß Zellulose unter den besonderen Bedingungen hohen Drucks bei niedriger Temperatur direkt Erdöl bilden könne, ohne daß große Mengen Kohlenstoff oder kohlige Produkte daneben entstehen, fehlt jedwede experimentelle Grundlage. Nur insofern, als durch Aufzehrung von Kohlenhydraten durch Mikroorganismen kleine Mengen von Fett gebildet werden²⁶), könnten indirekt auch im Bildungsvorgang des Erdöls entsprechende Mengen Fett aus Kohlenhydraten entstehen und diese letzteren also ebenfalls zur Erdölbildung beitragen. Grundsätzlich ist es aber, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, ganz gleich, ob Kohlenhydrate von Mikroorganismen, z. B. Bakterien, oder von Makroorganismen, beispielsweise Sauriern, Fischen etc., in Fett umgewandelt werden, ehe sie in Erdöl übergehen; Fett bleibt in beiden Fällen das nächste Ausgangsmaterial.

Die Abbauprozesse der Bildungsmetamorphose des Erdöls.

Die weiteren Metamorphosen bei der natürlichen Bildung des Erdöls aus Fettresten sind die Verseifung und die darauffolgende Umwandlung der Fettsäuren in Erdöl.

Der erstere Vorgang, die Verseifung der Fettstoffe, kann durch Wasser oder durch Fermente, oder auch durch gleichzeitige Wirkung beider vor sich gegangen sein. — Inwieweit gemäß den neuesten Ansichten Krämers (Chem.-Ztg., 1907, 677) für die Wachse der Algen der Verseifungsprozeß theoretisch und praktisch ausgeschaltet werden kann, bleibe vorerst dahingestellt.

Daß heißes Wasser oder Wasserdampf Fette verseift, ist

²⁵) Chem.-Ztg., 1907, S. 421.

²⁶) Omelianski (Compt. rend. 125, 1897, S. 597 und 1131) findet zwar bei Vergärung von Papierzellulose mit seinem Ferment neben Kohlensäure und Wasserstoff etwa 70% Fettsäuren. Diese bestehen aber fast ausschließlich aus Essigsäure und Buttersäure mit einer Spur Valeriansäure, sind also wahrscheinlich Produkte der Oxydation normaler Vergärung, vielleicht auch einer Autolyse. Es fehlen besonders die ausschlaggebenden höheren Homologen.