

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Das Petroleum des Rheinthaales

Engler, Carl

Karlsruhe, 1902

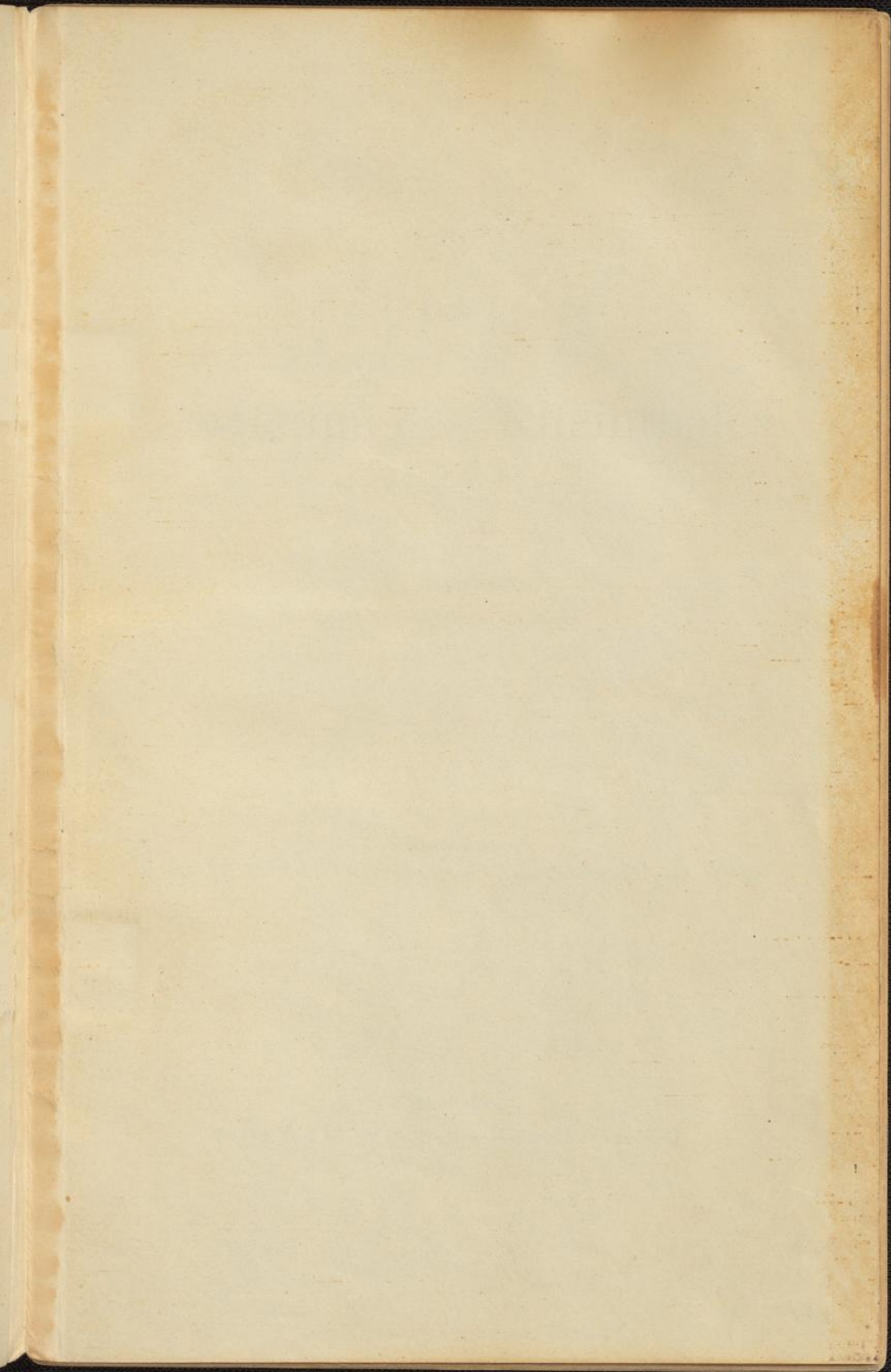
[urn:nbn:de:bsz:31-279910](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-279910)

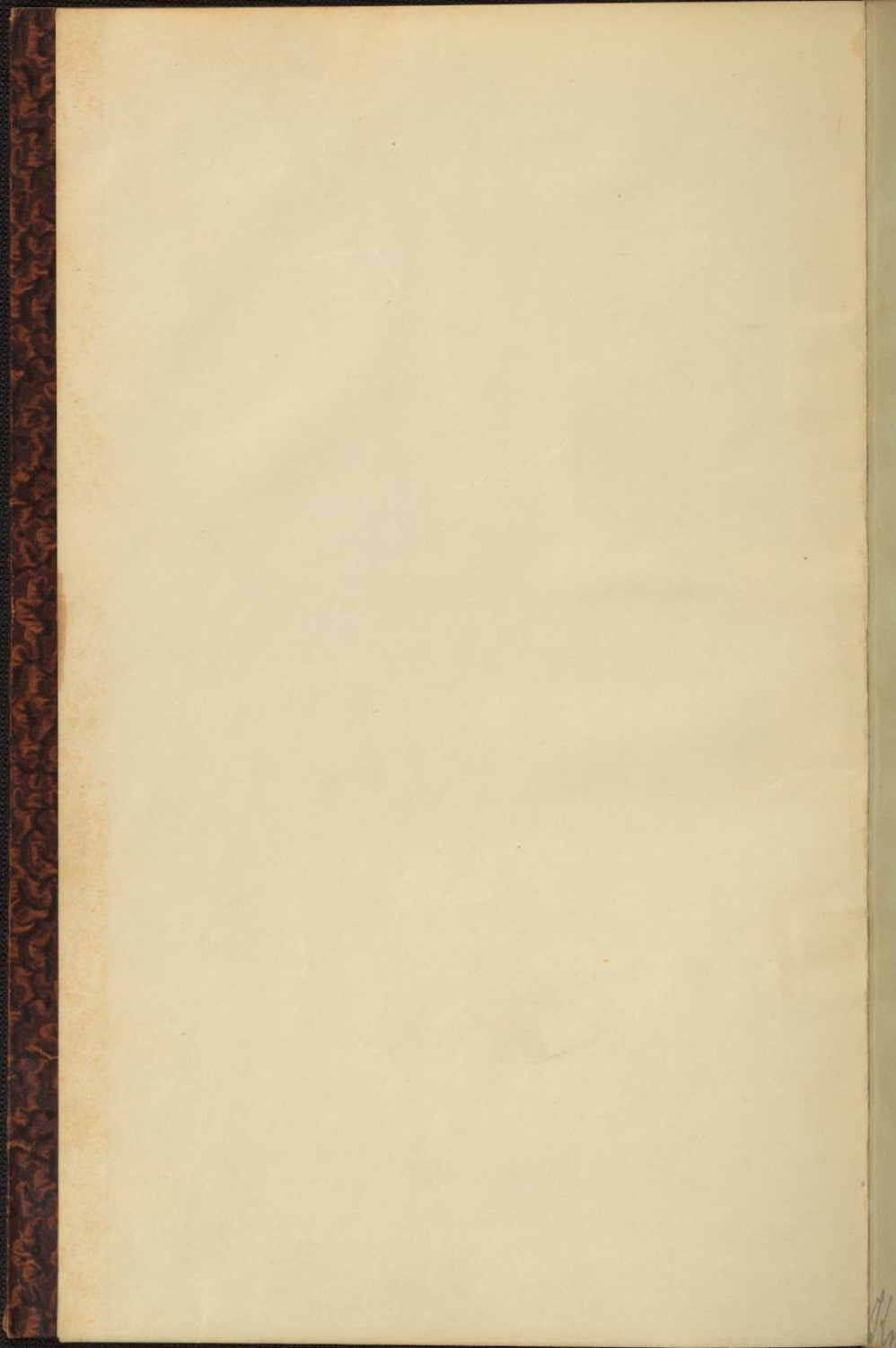
Das Petroleum d. Rheinthaies
1902

IVA
3654

~~Km 82~~
e^o

IV A 3654





Das
Petroleum des Rheinthales

von

C. Engler

Geheimerath und Professor der Chemie.

Sonderabdruck

aus dem XV. Band der Verhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins.

© 26. 1874

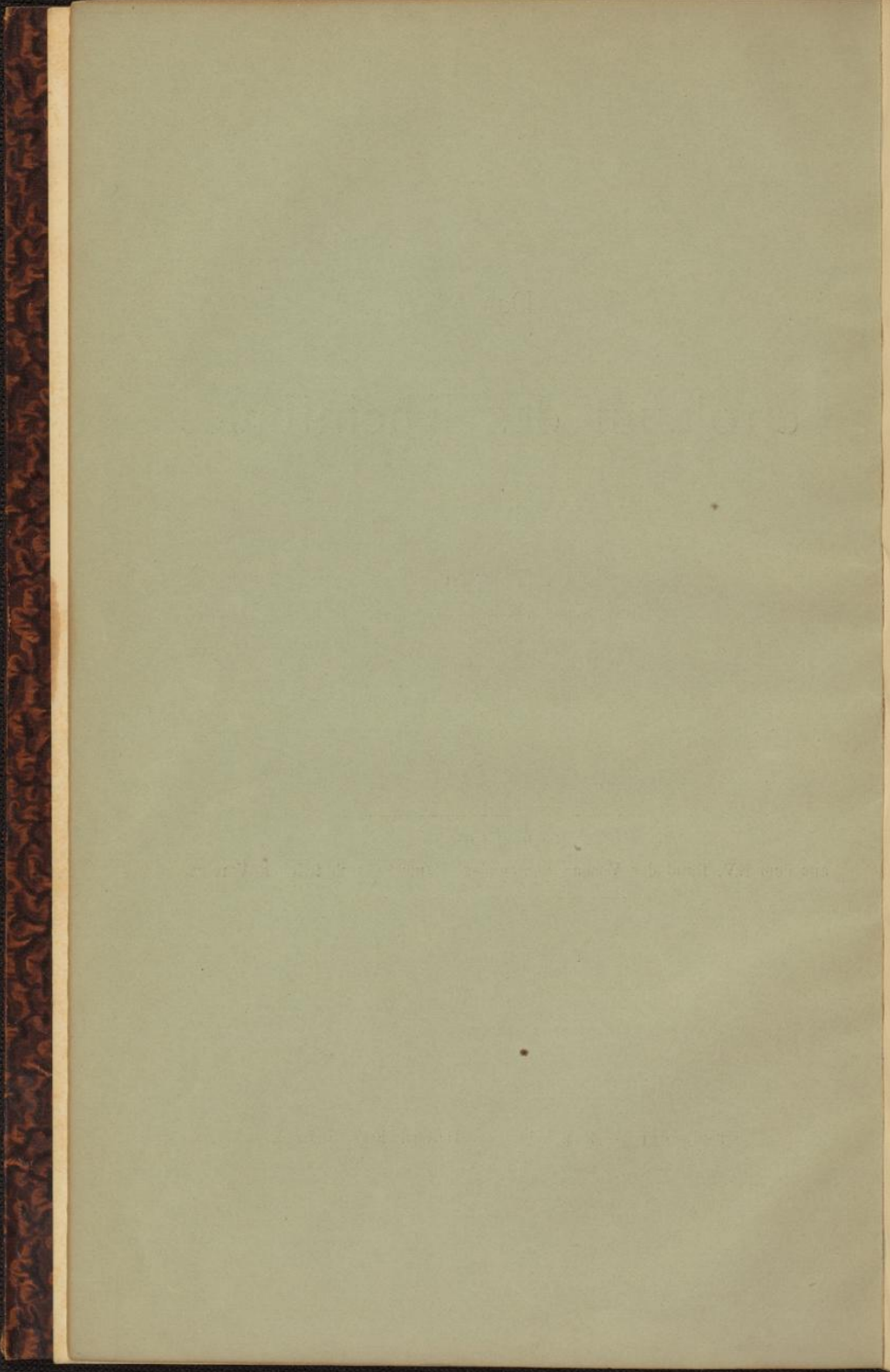
Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1902.

Hm 82

rosch



Das
Petroleum des Rheinthales

von

C. Engler

Geheimerath und Professor der Chemie.



Das

Petroleum des Rheinthal

IV A 3654

~~Rm 82~~

C. Engler

Verlag des Verlags

e^o



Geschichtliches.

Noch aus der Zeit, in welcher das Elsass einen Theil des Deutschen Reiches bildete, fast zwei Jahrhunderte, bevor es von Frankreich an sich gerissen wurde, besitzen wir aus dem Jahre 1498 einen Bericht von Wimpheling über den Erdölbrunnen von Pechelbronn. Hiernach war diese Quelle von Alters her bekannt und hatte den Namen einer Pechquelle, des „Pechelbronnens“, ohne Zweifel daher erhalten, dass dort eine Wasserquelle continuirlich ein fast pechschwarzes dickes Erdöl mit zu Tage förderte. Schon im 16. Jahrhundert sollen nach Daubrée¹ die benachbarten Landleute dieses Oel gesammelt und theils zum Brennen in Ampeln, theils als Wagenschmiere verwendet haben. Ein schon 1735 auf der Mühle von Merkweiler, zwischen Sulz und Pechelbronn, wohnender griechischer Arzt, Eryn d'Erynis, befasste sich zum ersten Mal eingehend mit dem Vorkommen von Erdöl und Asphalt bei Pechelbronn und Lobsann und entdeckte auch unweit der Quelle ölhaltigen Sand. Herr de la Sablonnière erwarb 1745 das Recht der Gewinnung des Pechelbronner Bitumens, führte Bohrungen aus und fand Oel, worauf er dasselbe ausbeutete und in einer kleinen Fabrik verarbeitete. Im Jahr 1763 trat Le Bel als Gesellschafter ein, übernahm das

¹ Daubrée, „*Descript. géol. et min. du Dép. Bas Rhin*“, Strassburg 1852. Siehe ferner Andreae „*Abhandlungen zur geol. Spezialkarte von Elsass-Lothringen* II, Heft 3, Strassburg 1884. van Werveke, *Zeitschr. f. pr. Geol.* III, 98; IV, 41. Le Bel „*Notice sur les Givements d. Pétrôle à Pechelbronn*“, Colmar 1885. Flicke & Bleiker „*Récherches s. l. terrains tertiaires d'Alsace*“, Colmar 1885. Hoeffel „*Hist. Balsami mineralis alsatici*“ Argentorat 1734. Eryni d'Erynis „*Disputat. sur l'asphalte ou ciment nat.*“, Paris 1721. A. Herzog in *Elsässer Chronik*. Rösslin „*Tractat supra allegat. im 16. Jahrh.*“. Joh. Dolk „*Hannawischer Erdbalsam, Petroleum etc.*“ 1625. A. Libavius, *Singularium*, cont. VIII.

Werk 1766 allein, worauf es unter steter Erweiterung des Betriebs bis 1. Januar 1889 im Besitze dieser Familie verblieb. Mit genanntem Jahr ging es von J. A. Le Bel, dem durch seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Stereochemie rühmlichst bekannten Forscher, an die derzeitige Aktiengesellschaft „Pechelbronner Oelbergwerke“ über. Bis Ende der 60er Jahre wurde das Oel durch Schachtbetrieb ausgebeutet,¹ worauf man zu Bohrungen schritt, die sehr bald an einzelnen Stellen überraschend günstige Resultate, kräftige Oelfontainen, ergaben und zur Errichtung einer grossen Petroleum-Raffinerie unmittelbar neben dem Oelbrunnen führten.

3 Kilometer nördlich von Pechelbronn liegt das Asphaltwerk Lobsann, woselbst 1789² ebenfalls Bitumen entdeckt wurde. Doch wurde hier hauptsächlich nur Asphalt gewonnen. Bei Schwabweiler, 5—6 Kilometer südöstlich von Pechelbronn gelegen, wurde 1830 das Bitumen konstatiert und 1838 durch eine Quelle aufgeschlossen; doch arbeitete man auch hier zunächst mittelst Schachtbetrieb.

Nachdem man im Revier von Pechelbronn wiederholt starke Oelquellen erbohrt hatte, regte es sich auch an anderen, besonders den benachbarten Orten des Unterelsass, so dass nach Jasper 1889 schon 40 Konzessionen auf Gewinnung von Erdöl erteilt waren, deren Zahl sich rapid vergrösserte.

Zur Zeit sind es hauptsächlich 3 Gesellschaften, welche das Erdöl des Unterelsass westlich und östlich der Linie Sulz u/Walde-Hagenau im Grossen ausbeuten und deren Betriebsumfang sich aus folgenden Produktionszahlen für rohes Erdöl der letzten Jahre ergibt. Es produzierten im Jahr 1901:

Pechelbronner Oelbergwerke	140 880 M.Ctr.
Elsässer Petroleum-Gesellschaft Walburg- Biblisheim	46 050 „
Gute Hoffnung in Dürrenbach	14 000 „
Zusammen 1901	200 930 M.Ctr.
„ 1900	225 960 „

¹ Grodnitzky, Inauguraldissertation, Karlsruhe 1884.

² Jasper, „Das Vorkommen von Erdöl etc.“, Strassburg 1890. Höfer gibt das Jahr 1756 für Entdeckung des Bergtheers in Lobsann an („Erdöl und seine Verwandten“ 1888).

Die Elsässer Petroleum-Gesellschaft verlegte ihre früher zu Godramstein (Pfalz) befindliche Raffinerie vor einigen Jahren nach Biblisheim in die Nähe ihrer Oelfelder.

Trotz zahlreicher Unternehmungen und Bohrungen hat schon seit Jahren eine Steigerung der Elsässer Erdölproduktion nicht stattgefunden und es scheint, dass das jetzt erschlossene Revier eine sehr grosse Ausdehnung nicht besitzt. Wichtig ist, dass aber auch keine Abnahme eingetreten ist; besonders Pechelbronn ist immer reichlich mit Oel versehen.¹

Es wäre zu wünschen, dass Bohrungen auf Erdöl in dem alten tertiären Becken des Rheinthals in weiterem Umfang als bisher vorgenommen würden und es darf mit Freuden begrüsst werden, dass seit einigen Jahren auch nordöstlich von Pechelbronn, auf der Linie Weissenburg—Karlsruhe in der Rheinpfalz Bohrungen im Gange sind, von denen bis jetzt einige wenigstens zu Gasausbrüchen und Oel Spuren geführt haben. Auch im Oberelsass, bei Altkirch, ist schon auf Erdöl gebohrt worden; man hat dort zwar Erdöl gefunden, doch nicht in grösseren Mengen.

Chemische Beschaffenheit der Bitumina des Rheinthals.

1. Das Erdöl des Elsass. Wenn man die Erdöle verschiedener Vorkommen unterscheidet in solche mit vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, wozu die pennsylvanischen gehören, und in solche mit vorwiegend Naphtengehalt der unter 300° siedenden Theile, zu welch' letzteren die Oele von Baku zu zählen sind, so muss das Erdöl von Pechelbronn und, soweit bis jetzt bekannt, des ganzen Elsass den ersteren zugetheilt werden. Im hiesigen Laboratorium gelang es insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan zu isoliren, und das Verhalten gegen konzentrirte Schwefelsäure zeigt, dass die Olefine nur in geringerer Menge vertreten sind. Ebenso wurden kleine Mengen von Naphthenen, Terpenen und Benzolhomologen (Pseudocumol und Mesitylen) nachgewiesen. An festem Paraffin enthält das Pechelbronner Oel 1—2 p.C., welches bei der Raffination auch als Nebenprodukt gewonnen wird.

¹ Gegenüber der Produktion an Rohpetroleum des Jahres 1900 in Russland mit 98 Mill. M.Ctr., in Nordamerika mit 83 Mill. M.Ctr. ist die Oelgewinnung im Elsass eine immerhin noch sehr geringe.

Besonders charakterisirt ist aber das Pechelbröner und Schwabweiler Oel durch seinen hohen Sauerstoffgehalt, welcher bei ersterem bis auf 4,6 p.C. bei letzterem auf 6,5 p.C. ansteigt,¹ was im Zusammenhang steht mit einem ausnehmend hohen Gehalt des Rohöls an Asphalt und an Pech, deren scharfe Trennung nach besonderer Methode im hiesigen Laboratorium Herr Flachs durchgeführt hat.

Nach G. Krämer² enthält das elsässer Erdöl 0,134 bis 0,138 p.C. Schwefel, das ist weniger als im Rohöl von Ohio, der Terra di Lavoro (1,3 p.C.) u. a., aber mehr als in denen von Pennsylvanien, Galizien, Baku (0,06 p.C.) u. a. nachgewiesen ist.

Der Stickstoffgehalt des elsässer Rohöls ist schon vor langer Zeit von Boussingault³ bestimmt worden. Dieser fand in einem schweren Oel von Pechelbronn 1,1 p.C., in einem Oel von Schwabweiler 0,4 p.C. Stickstoff. Da die chemische Natur dieser Stickstoffverbindungen für die Beurtheilung seiner Abstammung von Wichtigkeit war, so wurde im hiesigen Laboratorium durch Fr. Mac-Garvey⁴ die stickstoffhaltige Substanz isolirt und analysirt. Sie ergab die folgenden Resultate:

Kohlenstoff	81,55—81,52 p.C.
Wasserstoff	10,09—9,99 p.C.
Stickstoff	7,92

Die Substanz stellt ein gelbliches Oel dar, das sich in Salzsäure leicht löst, mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, und Goldchlorid Doppelsalze liefert und ausgesprochenen Pyridingeruch zeigt, sonach aller Wahrscheinlichkeit nach der Klasse der Pyridinbasen angehört. Nach seinem Siedepunkt, der, noch nicht konstant, zwischen 250 und 290° schwankt, müssen hochmolekulare Verbindungen vorliegen, etwa $C_{11}H_{17}N$, welcher Körper 80,98 p.C. C, 10,42 p.C. H, 8,58 p.C. N. verlangt.

Bekanntlich unterscheiden sich die verschiedenen Erdöle ihrer Natur nach besonders dadurch, dass sie die einzelnen Bestandtheile, oder richtiger ganze Gruppen von Bestandtheilen in relativ sehr verschiedenen Mengen aufweisen. So enthalten die nordamerikanischen und galizischen Rohöle vor-

¹ Siehe Engler. „Das Deutsche Erdöl“. Gekr. Preisschrift, Berlin 1887.

² Sitz-Ber. d. Ver. z. Bes. d. Gew.-Fl. 1885, 296.

³ Compt. rend. 96, 1452.

⁴ Inauguraldissertat. Karlsruhe 1896, 16.

wiegend Kohlenwasserstoffe der gesättigten Methanreihe bis zu erheblichen Mengen fester Paraffine, die Erdöle von Baku grosse Mengen Naphtenkohlenwasserstoffe, und gewisse californische Oele sind reich an Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Wie schon oben erwähnt, herrschen in den unter 300° siedenden Theilen der elsässer Rohöle die Methankohlenwasserstoffe vor, Diese Oele schliessen sich also ihrer chemischen Natur nach den pennsylvanischen und galizischen Oelen an. Aber auch diese drei Oeltypen zeigen wieder sehr grosse Verschiedenheiten in der relativen Menge niedriger und höher siedender Kohlenwasserstoffe der Methanreihe. So sieden unter 300° von pennsylvanischem Rohöl 75—90 p.C., von galizischem 40—60 p.C. von Pechelbronner Springquellenöl ca. 40 p.C. Von diesem bei den derzeitigen Bohrungen resultirenden Pechelbronner Quellenöl ist das früher durch Schachtbetrieb gewonnene und aus anderen Horizonten stammende Schachtöl völlig verschieden. Dasselbe beginnt erst über 200° zu sieden und spaltet nach Le Bel bei der Destillation Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe ab.

Da nur die unter 300° siedenden Theile auf Leuchtöl verarbeitet werden können, so ist klar, dass sich für diesen Zweck nur das elsässer Springquellenöl eignet; das Schachtöl ist dazu zu hochsiedend, liefert aber dafür, nachdem das Paraffin durch Ausfrieren abgeschieden ist, sehr gutes Maschinenöl.

2. Die Erdölgase von Pechelbronn. An zahlreichen Stellen in der Umgebung Pechelbronns entströmen dem Boden brennbare Gase, welche häufig gleichzeitig mit Salzwasser auftreten. An manchen Stellen erfolgt der Austritt ohne scheinbaren Zusammenhang mit Erdöl und ist dann zumeist nicht sehr kräftig, doch gleichmässig, oft mit intermittirendem, plötzlich stärkerem Hervorquellen des Gases; immer aber treten mit dem Springquellenöl grosse Mengen Gas mit zu Tage, entweichen auch noch nachträglich aus dem schon geförderten Oel unter starkem Aufschäumen und bedingen dadurch für die ganze Umgebung grosse Feuersgefahr.

Die Gase wurden im hiesigen Laboratorium analysirt; ich lasse die erhaltenen Resultate des Vergleichs mit der Zusammensetzung des Gases der im Bienwald erbohrten Gasquelle wegen hier nochmals folgen. Beide Arten Gas, das mit Salz-

wasser auftretende (I und II), sowie das den Bohrlöchern entströmende (III), wurden untersucht.

	I	II	III	
Methan	73,9	68,2	77,3	Vol. p.C.
Olefine	4,0	3,4	4,8	" "
Kohlensäure	2,2	2,9	3,6	" "
Kohlenoxyd	3,0	3,7	3,45	" "
Sauerstoff	—	4,3	1,9	" "
Stickstoff	16,9	16,9	8,95	" "

In dem Salzwassergas No. II und dem Erdölgas No. III ist Sauerstoff enthalten, der wahrscheinlich von Luft herrührt, die sich dem Gas vor seinem Austritt beigemischt hat. Bringt man Sauerstoff und ebenso den Stickstoff, dessen alleinige Abstammung als Rest von Luft allerdings zweifelhaft ist, der vielmehr auch aus den Rohstoffen des Erdöls herrühren kann, in Abzug, so zeigen die Gase folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	
Methan	88,9	87,2	86,8	Vol. p.C.
Olefine	4,8	4,4	5,4	" "
Kohlensäure	2,7	3,7	4,0	" "
Kohlenoxyd	3,6	4,7	3,8	" "

Die Zusammengehörigkeit der beiden Gasarten, des Salzwassergases und des Erdölquellengases, die ja auch von vornherein anzunehmen war, geht aus einem Vergleich der Analysen ohne Weiteres hervor.

Als auffallende Erscheinung darf die Anwesenheit relativ so bedeutender Mengen Kohlenoxyd hervorgehoben werden. Doch ist aus den zum Vergleich hier wiedergegebenen Analysen von Bunsen und Schmitt zu ersehen, dass auch die kaukasischen Erdölgase nennenswerthe Mengen Kohlenoxydgas enthalten, während nach Phillips¹ allerdings die amerikanischen Erdölgase völlig frei davon sind. Genannte Forscher fanden:

	I	II	III	
Methan	92,5	93,1	92,2	Vol. p.C.
Olefine	4,1	3,3	4,3	" "
Kohlenoxyd	0,9	2,3	3,5	" "
Wasserstoff	0,9	1,0	—	" "
Stickstoff	2,1	0,5	—	" "

¹ Transact. of the Americ. Philos. Soc. Bd. 18, 1893 Mai.

Es wurden bis zu 4,44 p.C. Kohlenoxyd gefunden.

Wenn Phillips behauptet, Kohlenoxyd entstehe erst bei 427° und es sei nicht möglich, dass der natürliche Bildungsprozess des Erdöls bei so hoher Temperatur vor sich gegangen sei, Kohlenoxyd könne desshalb nicht vorhanden sein, so ist demgegenüber darauf aufmerksam zu machen, dass das Kohlenoxyd der Erdölgase sich nicht durch Reduction aus Kohlen-säure gebildet haben muss, dass vielmehr eine Reihe anderer Prozesse, die bei erheblich niedrigeren Temperaturen verlaufen, seine Bildung herbeigeführt haben können. Es sei nur an die Bildung von Kohlenoxyd bei wenig über 200° durch Erhitzen gewisser Ketone erinnert¹, sowie an zahlreiche andere Umsetzungen, die schon unter 200° beträchtliche Mengen Kohlenoxyd ergeben². Blätteriger Lignit entwickelt schon beim Erhitzen auf 50° kohlenoxydhaltiges Gas. Die Bildung von Kohlenoxyd aus Fettstoffen bei Temperaturen, die sehr wohl bei der Erdöl-bildung in Betracht gezogen werden dürfen, ist sonach keineswegs ausgeschlossen und die Anwesenheit von Kohlenoxyd bildet deshalb kein Argument gegen die Richtigkeit der Theorie der Bildung des Erdöls aus thierischen Fettresten.

3. Das Petroleum aus den Muscheln des Kalkes, Lias α , von Roth-Malsch. Wenn man auf der Linie Bruchsal-Heidelberg auf Station Roth-Malsch die Bahn verlässt und sich über Malsch den Vorhügeln des Gebirgszuges zuwendet, so stößt man bei Durchquerung der Felder auf zahlreiche Steinbrüche, die in der Weise abgebaut werden, dass die ein bis mehrere Meter mächtige Kalksteinschicht unter den einzelnen Aeckern herausgearbeitet, die Humusschicht wieder an Ort und Stelle gebracht und so der Acker nur tiefer gelegt wird. Allmählich ist so fast das ganze dortige Lias-Terrain ausgehöhlt und tiefer gelegt worden. Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass der Kalkstein namentlich in den tieferen Lagen zahlreiche Versteinerungen führt, in denen Petroleum in kleineren Mengen vorkommt. Der Freundlichkeit des Herrn Professor Futterer habe ich es zu danken, dass ich auf zahlreiche Stellen, die derartige Versteinerungen führen, aufmerksam wurde.

¹ Engler & Löw, Ber. d. D. chem. Ges. Bd. 26, 1438.

² Engler & Grimm, ibid. Bd. 30, 2921.

*

Unter den Versteinerungen des Muschelkalkes treten besonders reichlich hervor: Muscheln, dabei vorwiegend *Gryphaea arcuata* und *Rhynchonella*, sowie Ammoniten (*Am. Bucklandi*, *spiratissimus* etc.), die indessen nur zum weitaus kleinsten Theil Petroleum enthalten. Oft jedoch trifft man beim Zerschlagen des Kalksteins auf einzelne Muscheln und Ammoniten, deren Wohnkammern mit Erdöl theilweise oder ganz angefüllt sind,



Fig. 1.

welches beim Zerschlagen herumspritzt oder ausfließt. Beistehende Abbildungen zeigen in natürlicher Grösse solche Versteinerungen, deren Hohlräume mit Erdöl angefüllt waren, und zwar bedeuten Fig. 1 eine mittelgrosse *Gryphaea*, in der Mitte durchschlagen, Fig. 2 ein weiteres Exemplar, nur seitlich offen. Häufiger kommen die mit Petroleum gefüllten kleineren *Rhynchonella*-Muscheln, seltener dagegen erdölführende Ammoniten vor.

Dieses Muschel-Petroleum ist schon äusserlich von verschiedener Beschaffenheit, unterscheidet sich auch hinsichtlich spezifischen Gewichts und Flüchtigkeit. Bis jetzt konnte ich in Gemeinschaft mit E. Albrecht 3 Sorten der chemischen Analyse unterziehen.¹ Oel I entstammt theilweise den abgebildeten Mu-

¹ Zeitschr. f. Angew. Chem. 1901, Heft 37.

scheln, theilweise einem grossen Ammoniten, war dunkel von Farbe, dickflüssig, spezifisch schwer und schon eine Zeit lang mit Luft in Berührung, Oel II war dem Muschelkalk frisch entnommen, noch ziemlich dünnflüssig, Probe III das einem Muschel-

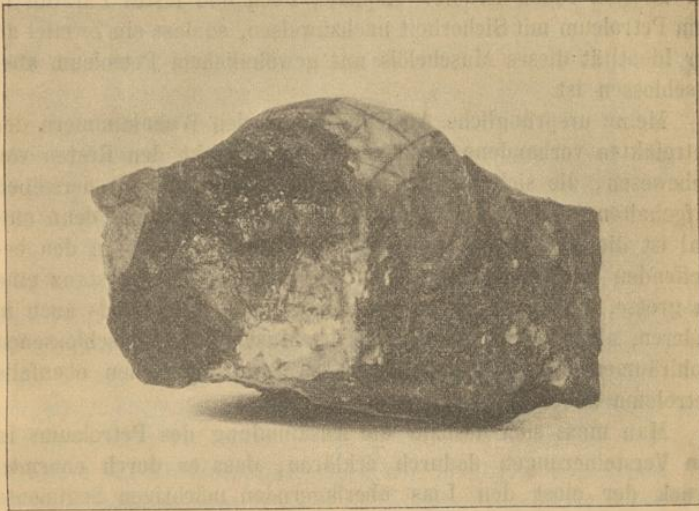


Fig. 2.

hohlraum direkt entnommene gelbe, durchsichtige, dünnflüssige und leicht flüchtige Oel. Die Resultate der Analyse waren:

	I			II		III
Kohlenstoff . . .	87,22	87,66	87,20	86,73	86,59	
Wasserstoff . . .	12,65	12,33	12,45	12,95	12,92	
	<u>99,87</u>	<u>99,99</u>	<u>99,65</u>	<u>99,68</u>	<u>99,51</u>	

Auf qualitativem Wege liessen sich Stickstoff und Schwefel nachweisen, doch kann ihre Menge nach dem Ergebniss obiger Analysen unter allen Umständen eine nur sehr geringe sein.

Diese Resultate der Analysen von Muschelöl stimmen im Allgemeinen überein mit der von Markownihoff und Oglobin¹ konstatierten Zusammensetzung des Erdöls von Baku:

¹ Ber d. D. Chem. Ges. Bd. 16, 1874.

	I	II	III
Kohlenstoff	86,65	87,01	86,89
Wasserstoff	13,35	13,22	13,18

Es gelang aber auch noch, die charakteristischen Bestandtheile der meisten rohen Erdöle: Asphalt, Pech und festes Paraffin in dem Petroleum mit Sicherheit nachzuweisen, so dass ein Zweifel an der Identität dieses Muschelöls mit gewöhnlichem Petroleum ausgeschlossen ist.

Meine ursprüngliche Ansicht, das in den Wohnkammern der Petrefakten vorhandene Erdöl entstamme direkt den Resten von Lebewesen, die sich vor Zeiten in den Wohnkammern derselben aufgehalten hatten, lässt sich nicht aufrecht erhalten, denn einmal ist die Menge des Oeles im Verhältniss zu der in den betreffenden Kadavern enthaltenen organischen Thiersubstanz eine zu grosse, und dann ist es auffallend, dass sich oftmals auch in anderen, nicht von Wohnkammern der Muscheln etc. umschlossenen Hohlräumen des Muschelkalks, z. B. auf Kluffflächen ebenfalls Petroleum findet.

Man muss sich deshalb die Ansammlung des Petroleums in den Versteinerungen dadurch erklären, dass es durch enormen Druck der einst den Lias überlagernden mächtigen Sedimente der ganzen Juraserie aus dem umgebenden bituminösen Gestein im Lauf einer wahrscheinlich sehr langen Zeit ganz allmählich in die Hohlräume — gleichgiltig ob Wohnkammern oder andere Höhlungen — hineingepresst worden ist, und damit ist vielleicht auch eine weitere Erklärung dafür gegeben, wie in anderen Fällen das natürliche Petroleum aus ganzen bituminösen Gebirgsschichten durch starken Druck in benachbartes poröses Gestein, wie Sandstein, oder in Sand hineingepresst wurde, wobei nicht ausgeschlossen erscheint, dass im vorliegenden Fall die in nächster Nähe befindlichen sehr bitumenreichen Posidonomyenschiefer, Lias ϵ , mit jenen Petroleum-Einschüssen in Zusammenhang stehen. Zur Bekräftigung dieser Auffassung sei an die Versuche von A. Stella¹ erinnert, wobei Petroleum aus einer damit getränkten Thonschicht unter einem Drucke von 10 Atmosphären vollständig in eine darunter befindliche Sandschicht gepresst wurde. Andererseits

¹ Zeitschr. f. pr. Geologie 1901, 379.

muss aber auch konstatiert werden, dass gerade diejenigen Schichten des Lias α , also die untersten, welche die Petroleum haltenden Petrefakten aufweisen, auch besonders reich an Versteinerungen sind, wodurch man darauf hingewiesen wird, auch eine Uebertragung aus unmittelbarer Nähe anzunehmen.

Petroleum des Liaskalks von Niedereggenen. Zwischen Schliengen und Badenweiler tritt Lias α zu Tage, welcher abgebaut wird und der ebenso wie derjenige von Roth-Malsch von Muscheln durchsetzt ist, deren Wohnkammern reichliche Mengen eines dickflüssigen Petroleums enthalten. Dasselbe tritt oftmals in solchen Mengen auf, dass es an frischabgesprengten Flächen herunterläuft und aufgesammelt werden kann.

4. Das Bitumen des Liasschiefers (Posidonomyenschiefer) von Langenbrücken und von Boll-Reutlingen. In Rücksicht auf die Möglichkeit des Zusammenhanges der Petroleum-einschlüsse in den Hohlräumen des Lias α mit dem bitumenreichen Schiefer des Lias ε , vor allem aber auch wegen der naheliegenden Möglichkeit des Ueberganges solchen Bitumens in Erdöl habe ich in neuerer Zeit auch die eingehende Untersuchung des Liasschiefers von Ubstadt—Langenbrücken in Angriff genommen. Da aber derselbe Schiefer (Lias ε) in grösserer Ausdehnung und noch reicher an Bitumen bei Boll und Reutlingen in Württemberg zu Tag tritt, es sich in beiden Fällen also um dieselben geologischen Schichten handelt, wurde für die Untersuchungen insbesondere das Reutlinger Material gewählt, für dessen Beschaffung ich Herrn Dr. Zwiesel in Reutlingen, dem vortrefflichen Kenner der dortigen geologischen Verhältnisse, zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Die spezielle Durchführung der Versuche hat Herr A. Flachs im hiesigen chemischen Laboratorium übernommen.

Der Schiefer beider Fundstätten, in Baden und in Württemberg, ist übrigens so reich an Bitumen, dass man früher an beiden Orten, bei Ubstadt und bei Reutlingen, Fabriken zur Destillation desselben auf Mineralöl angelegt hatte, welche nur deshalb sich nicht weiter entwickeln konnten und eingingen, weil vom Jahr 1860 ab das amerikanische Erdöl die anderen Mineralöle vom Markte verdrängte.¹ Aus dem Ubstadter Schiefer

¹ Siehe bei Dorn „Der Liasschiefer etc.“ Tübingen 1877.

wurden 5—7 p.C. öliges Destillat erhalten, während der Reutlinger Schiefer nach unseren Versuchen bis über 10 p.C. davon, ausserdem $2\frac{1}{2}$ p.C. Gase, ergibt.

Nachdem ich mich durch Vorversuche von der Identität des Bitumens des Lias ϵ bei Langenbrücken und bei Reutlingen überzeugt hatte, gelangte ich zu grösseren Mengen desselben dadurch, dass Herr Direktor Wernecke die Freundlichkeit hatte, für mich eine grössere Sendung Reutlinger Schiefer in den grossen Apparaten der Mineralölwerke zu Gerstewitz mittelst Benzols extrahiren zu lassen, wofür ihm auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

Das nach Verdunsten des Benzols aus dem Schiefer extrahirte Bitumen besitzt braunschwarze Farbe und bei mittlerer Zimmertemperatur salbenartige Consistenz, wird aber bei wenig höherer Temperatur flüssig und zeigt bei 17° das spec. Gew. 0,9714.

Die Analyse des Bitumens ergab die folgenden Resultate:

	I	II	III	Mittel
Kohlenstoff . . .	80,83	80,69	—	80,77 p.C.
Wasserstoff . . .	11,08	11,11	—	11,10 "
Stickstoff . . .	1,22	1,27	1,49	1,32 "
Schwefel	1,13	—	—	1,13 "
Sauerstoff (Diff.) .	—	—	—	5,68 "

Von Wichtigkeit war es nun, um den Zusammenhang des Langenbrücker und Reutlinger Schieferbitumens mit Petroleum zu prüfen, festzustellen, ob in dem Bitumen auch die charakteristischen Nebenbestandtheile des natürlichen Erdöls — Asphalt, Pech und Paraffin — enthalten sind, und in zweiter Linie, ob es gelingt, dieses Bitumen in Petroleum umzuwandeln?

Nach einer von Herrn Alexander Flachs ausgearbeiteten Trennungsmethode, welche auf den älteren Methoden von mir und Böhm, sowie von Holde sich aufbaut, gelang es uns, den ersteren Nachweis in einwandfreier Weise zu liefern.

Der Asphalt bildet ein tiefschwarzes Pulver, welches erst bei $140-145^{\circ}$ erweicht und in Benzol vollständig löslich, in Ligroin unlöslich ist. Die Analyse desselben ergab:

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	78,68	79,01	78,85 p.C
Wasserstoff	—	8,59	8,59 „
Stickstoff	1,34	1,38	1,36 „
Sauerstoff incl. Schwefel	—	—	11,20 „

Um einen Vergleich mit dem Asphalt des natürlichen Petroleums zu erlangen, wurde ein Asphalt von Destillationsrückständen aus Pechelbronner Erdöl nach gleicher Methode ausgeschieden und analysirt, wobei erhalten wurden:

Kohlenstoff	81,75 p.C.
Wasserstoff	7,27 „
Stickstoff	1,84 „
Sauerstoff incl. Schwefel	9,14 „

Hieraus ergibt sich zu den übereinstimmenden sonstigen Eigenschaften der beiden Asphalte auch noch die allgemeine Uebereinstimmung in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Das Pech des Bitumens bildet ebenfalls eine tiefschwarze Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei schwacher Erwärmung weich und elastisch ist. Es löst sich in Ligroin vollständig auf, nicht in Alkohol. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	84,92 p.C.
Wasserstoff	10,85 „
Sauerstoff	4,23 „

Auch diese Eigenschaften und Resultate stimmen in der Hauptsache mit denjenigen des Pechs aus Pechelbronner Erdöl überein. Ausserdem existirt eine nahe Beziehung mit dem von Reicher¹ aus galizischem Erdwachs gewonnenen „Ozokerol“.

Das Paraffin wurde vom Schmelzpunkt 44—45° erhalten, ist in viel Alkohol löslich und von krystallinischer Struktur; es enthält nach der Analyse:

Kohlenstoff	85,54 p.C.
Wasserstoff	14,49 „

Ein bei Ausscheidung der vorstehend beschriebenen drei Stoffe erhaltenes Oel wurde vorerst nicht näher untersucht, besteht aber nach seinem Gesamtverhalten aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen.

¹ Inauguraldissertation, Bern 1888.

Als ganz besonders bemerkenswerth verdient aber hervorgehoben zu werden, dass, wenn man das Liasschiefer-Bitumen nach unserer Methode¹ unter Ueberdruck destillirt, dasselbe auffallend leicht zu $\frac{2}{3}$ seines Gewichts ein Destillat liefert, welches in seinen wesentlichsten Eigenschaften mit Petroleum übereinstimmt. Daneben entstehen brennbare Gase, Wasser und als Rückstand (ca. 16 p.C.) Asphalt und Pech.

Das aus Bitumen gewonnene Erdöl ist dünnflüssig, schwärzlichbraun gefärbt, in dünner Schicht durchsichtig und von starker grünlicher Fluorescenz; spec. Gewicht bei 15°: 0,8742. Eine Normal-Destillation ergab folgende Produkte:

Siedebeginn bei 60°.

Von 60—100°	4,0	Vol. p.C.
„ 100—150°	14,8	„ „
„ 150—200°	11,9	„ „
„ 200—250°	15,0	„ „
„ 250—300°	15,5	„ „
Ueber 300°, Differenz	38,8	„ „

Aus dem unter 200° siedenden Theil des Destillates konnten bis jetzt die folgenden Bestandtheile isolirt werden:

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe: Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan, festes Paraffin (8,45 p.C.) vom Schmelzpunkt 50—54°.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Olefine etc. wurden sowohl mittelst Borom als auch durch Absorption mit Schwefelsäure bestimmt. Deren Menge stieg von 32 Vol. p.C. in Fraction 60—100° auf 60 Vol. p.C. in Fraction von 150—200°, wobei durch Zunahme des spec. Gewichtes nachgewiesen werden konnte, dass beim längeren Stehen eine Selbstpolymerisation dieser Kohlenwasserstoffe eintritt, wodurch bekanntlich die Bildung der im natürlichen Petroleum enthaltenen Schmieröle erklärt werden kann.

Von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnten Benzol und Toluol nachgewiesen werden, doch sind jedenfalls auch noch höhere Homologe anwesend.

Die sämmtlichen vorstehend nachgewiesenen Bestandtheile des Druckdestillates aus Bitumen sind auch im natürlichen Erdöl

¹ Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. 21, 1818.

enthalten, und ihre Anwesenheit beweist deshalb auch die nahen Beziehungen zwischen Bitumen und Erdöl.

Die Menge Erdöl, welche nur allein aus diesen in ihrem Umfange schätzungsweise bestimmten Posidonomyenschiefern des Lias ϵ bei Ubstadt-Langenbrücken und bei Boll-Reutlingen entstehen könnte, sobald dieselben durch Hebungen und Senkungen und dabei eintretende Verwerfungen und Eintauchen in tiefere wärmere Zonen unter die Bedingungen des Druckes und der Temperatur zur Umwandlung in Petroleum gelangen, lässt sich auf Tausende von Millionen Centnern schätzen und beträgt jedenfalls mehr als die Petroleumfelder der Karpathen (Galizien) schätzungsweise aufweisen, nicht zu rechnen die gewaltigen Massen von bituminösen Schichten, die unserer Wahrnehmung entgehen.

Dass übrigens auch an anderen Orten das Petroleumvorkommen mit dem Vorhandensein von bituminösen Schichten in engem Zusammenhang steht, ist auch schon von Anderen hervorgehoben worden. Besonders Professor Szajnocha¹ in Krakau hat neuerdings diesen Zusammenhang eingehend für das galizische Petroleum begründet und dabei auf das Bitumen der gewaltigen Ablagerungen der Menilitschiefer der Karpathen hingewiesen. Durch seine freundliche Vermittlung war es mir möglich, mit Dr. Frankenstein den Bitumengehalt einer Reihe solcher karpathischer Schiefer festzustellen, wobei folgende Gehalte an Bitumen gefunden wurden:

Schiefer von	Kroszienko	Strzytki	Tartarow	Skopow	Delatyn
Kotaczyce	bei Krosno	b. Dniasha		a. Sauffluss	a. Prut
Bitumen	1,8	2,2	7—8	8,5	9,1 p.C.

Auch dieses Bitumen, ein Restproduct vormaliger Lebewesen, bildet einen gewaltigen Vorrath an einem Material, aus dem sich unter geeigneten Bedingungen jederzeit Petroleum bilden kann.

Betrachtungen über die Bildung des Petroleums im Rheinthal.

Durchschlagende Gründe sprechen dafür, dass sich das Petroleum des Rheinthaltes ebenso wie dasjenige der meisten übrigen

¹ „Naphta“ 1899.

Fundstätten aus den Fettresten einer untergegangenen Fauna gebildet hat.

Die Begründung dieser Hypothese, welche zuerst von Leopold von Buch aufgestellt und neuerdings namentlich von Hoefler durch Heranziehung geologischer Befunde vertreten wurde, habe ich in einer Reihe von Abhandlungen,¹ gestützt auf zahlreiche Experimente, welche die Ueberführbarkeit thierischer, auch pflanzlicher, Fettstoffe in Petroleum erweisen, gegeben. Es kann hier auf diese ausführlichen Arbeiten nicht nochmals zurückgegriffen werden; eine gedrängte Zusammenstellung der wichtigsten Sätze, zu denen ich auf Grund langjähriger Studien und einer an die zitierten Arbeiten angeschlossenen wissenschaftlichen Diskussion über den Chemismus jenes natürlichen Bildungsprozesses gekommen bin, möge genügen.

1. Das Petroleum ist aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrige organische Substanz derselben durch Fäulniss und Verwesung sich zersetzt hatte. Ausser Fettstoffen kommen nur noch Wachs, Harze und ähnliche Stoffe, indessen nur zurücktretend, in Betracht.

2. Zu den Fettresten hat fast ausschliesslich marines Leben beigetragen, und zwar a. die gewöhnliche marine Fauna, wie Fische, Saurier, Weichthiere etc.; b. nieder organisirte Lebewesen, besonders die Mikrofauna und das Plankton des Meeres, wobei pelagische Foraminiferen, Radiolarien, Globigerinen, Pteropoden, Diatomeen etc. vor Allem in Betracht kommen.

3. Binnenpflanzenreste, welche man früher der Petroleumbildung zu Grunde legte, spielen nur ganz ausnahmsweise eine Rolle, doch nicht durch ihre spezifisch pflanzliche Zellsubstanz, sondern zu Folge Ansammlung von Fett, Wachs, Harz etc. aus denselben.

4. Die Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl hat sich unter sehr verschiedenen äusseren Bedingungen des Druckes, der Tem-

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 21, 1816; 22, 592; 26, 1449; 28, 2501; 30, 2358, 2365, 2908, 2921; 33, 7. Chem. Ind. 1895, Nr. 1 u. 2. 1902, Nr. 3. Zeitschr. f. Ang. Chem. 1901, Nr. 36, 37. Chem. Zeitg. 1901, Nr. 99. Journ. of the Americ. Chem. Soc. Bd. 15 Nr. 7. Internat. Petrol. Congress, Paris 1900, II Rep.

peratur und in sehr verschieden langen Zeitperioden vollzogen und war demgemäss je nach Umständen ein rascher oder, wie wohl meistens, ein nur ganz allmählich verlaufender Prozess, dessen erstes Stadium aber wahrscheinlich die Ausscheidung freier Fettsäuren durch Wasser gewesen ist.

5. Die langsame Umwandlung des Fettes in Erdöl zwingt zur Annahme von Zwischenprodukten.

6. Das Bitumen ist als ein solches Zwischenprodukt anzusehen, welches theilweise schon fertige Erdölbestandtheile, insbesondere festes Paraffin, Asphalt, Pech, auch schon flüssige Kohlenwasserstoffe enthält; es geht durch Druckdestillation leicht in Petroleum über.

7. Die Erdöle verschiedener Fundstätten enthalten im allgemeinen dieselben Bestandtheile, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methan- und der Naphten-Reihe, Olefine, Terpene und zahlreiche noch ungesättigtere Kohlenwasserstoffe, namentlich Benzol und seine Homologen Toluol, Xylol, Cumol etc., ferner sauerstoffhaltige Verbindungen, wie organische Säuren (Petrolsäuren), Ketone, Phenole etc., Asphalt und Pech, endlich immer auch geringe Mengen schwefelhaltiger Körper und stickstoffhaltiger Basen (Pyridinkörper).

8. Die verschiedenen natürlichen, scheinbar so sehr verschiedenen Petroleumsorten unterscheiden sich hauptsächlich nur durch die relative Menge dieser Bestandtheile.

9. So wie schon die Aenderung der äusseren Bedingungen der Druckdestillation Druckdestillate ganz verschiedener Zusammensetzung aus ein und demselben Fettstoff ergibt, so ist auch die grosse Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdölarten in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Bildungsbedingungen — des Druckes, der Temperatur und der Zeit — verursacht und nur in untergeordnetem Grade durch die Fette, Harze oder das Wachs verschiedener Abstammung.

Es darf konstatiert werden, dass jetzt — abgesehen von noch einigen Vertretern der Emanationstheorie — die namhaftesten Forscher auf dem Gebiet der Genesis des Erdöls, so vor allem Höfer, Stahl, Zaloziecki, Szainocha u. A., darin miteinander übereinstimmen, dass es den Fettresten mariner Lebewesen entstammt und nur Krämer, allerdings einer der hervorragendsten

Kenner der Chemie und Abstammung des Petroleums, weicht davon insofern noch ab, als er den Prozess in Binnenseen verlegt, die sich in Erdeinsenkungen durch die aus den Gebirgen herabströmenden Regenwassermassen gebildet haben und in denen Diatomeen wucherten, deren Fett- bzw. Wachsreste es aber dann ebenfalls waren, aus denen das Erdöl entstand.

Abgesehen jedoch davon, dass auch nach dieser letzteren Auffassung die Fettreste längst untergegangener und in ihrer übrigen organischen Substanz zersetzter Lebewesen, das Rohmaterial abgegeben und dass vielleicht da oder dort sich kleinere Petroleumlager auf diesem Wege gebildet haben, lassen sich für die Abstammung der Hauptmassen des Erdöls aus dem Meere so durchschlagende Gründe anführen¹, dass man sehr wohl den ganzen Vorgang in die Worte zusammenfassen darf: aus dem Meeresfett hat sich das Petroleum gebildet.

Welche Lebewesen dazu das meiste Fett geliefert haben, muss noch als unentschieden gelten, denn während die Einen vorwiegend die marine Fauna dazu heranziehen, legen Andere ein grosses Gewicht auf die marine Flora; zumal, wenn man auch noch die Diatomeen, diese mikrobischen „Pflanzentiere“, wie man sie früher bezeichnete, der letzteren zuzählt.

Das Wahrscheinlichste ist, dass für die Bildung des Erdöls alle diese Faktoren in Betracht gezogen werden müssen und dass es an den verschiedenen Orten, an denen wir dasselbe vorfinden, nicht überall aus denselben Lebewesen entstanden ist. Im Allgemeinen aber sprechen, wie vor Allem Höfer nachgewiesen hat, geologische Gründe dafür, dass das Oel mariner Fauna entstammt, wobei, wie schon oben bemerkt, nicht sowohl die Makro- als vor allem auch die Mikro-Fauna, und besonders das Plankton, herangezogen werden muss. Fast jede Differenz in der Konzentration des Salzwassers zweier miteinander in Kommunikation stehenden Seen muss mit der Zeit die Bildung einer Bitumenablagerung zur Folge haben dadurch, dass das eine Becken gegenüber dem anderen einen alles Leben abtötenden sogenannten azoischen Behälter darstellt. So sieht man alljährlich zur Laichzeit in der Bucht des Adjidaria am Kaspischen Meer Millionen von Fischen zu Grunde gehen und allmählig von Wüstenstaub bedeckt

¹ Siehe u. a. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1900 p. 7 u. f.

werden, weil die Thiere des salzärmeren Wassers des grossen Sees in dem salzreicheren Wasser der Bucht nicht leben können. Von einer ähnlichen Stelle im Norden von Amerika wird mir neuerdings berichtet. Vornehmlich grössere oder kleinere Buchten bieten sonach Bedingungen für Bitumen- und Petroleumbildung, wobei auch an zeitweise Abschnürungen und Wiederfüllung solcher Buchten vom Hauptmeer im Sinne von Stahl oder von Ochsenius gedacht werden muss. Auf solche azoisch wirkende Grenzstellen zwischen Süsswasser und Meerwasser im ehemaligen Rheinthalbecken macht besonders auch van Werveke aufmerksam.

Nach den Untersuchungen von Andrussow gibt es aber auch im freien Meer sogenannte azoische Stellen, in denen alles hineingelagerte thierische Leben zu Grunde geht, auch bildet sich in anderen Meeren, wie allem Anschein nach z. B. dem rothen Meer durch Ueberproduktion der dort so stark entwickelten Meeresfauna an einzelnen Stellen gewissermassen unter unseren Augen Erdöl.

Von grösster Bedeutung aber dürften für die Ansammlung von Bitumen die zuerst von Zaloziecki betonten Meeresströmungen gewesen sein, die in früheren Epochen eine viel grössere Rolle gespielt haben müssen und durch welche an ruhigen Stellen des Meeres, vor allem also wieder in Einbuchtungen, grosse Flächen mit abgestorbenen Resten der Makro- und Mikrofauna des Meeres sich bedeckten, mit Schlamm und Sand sich vermischten und bituminöse Sedimentärschichten bildeten.

Dass andererseits auch aus niederorganisirten Pflanzen, so insbesondere aus den Diatomeen, auf welche Otto N. Witt zuerst hinwies, in der Art und Weise wie sich dies Stahl denkt, in abgeschnürten Meeresbuchten, Erdöl sich gebildet haben kann, soll nicht in Abrede gestellt werden, ja es ist nicht ausgeschlossen, dass auch in offenen Buchten des Meeres solche Diatomeenwucherungen zur Bildung von Bitumenablagerungen geführt haben. Immer aber bleibt es das Meeresfett, welches wir zur Bildung des Erdöls heranziehen müssen, dessen Umwandelbarkeit in Erdöl wir zuerst experimentell nachgewiesen und auf dessen Heranziehung zur Erdölbildung wir zuerst als unumgänglich hingewiesen haben.

Auch hinsichtlich des Rohmaterials, aus dem sich das Petroleum des Rheinthals mit Wahrscheinlichkeit gebildet hat, zeigen fast alle Beobachtungen, dass ein inniger Zusammenhang besteht

zwischen seinem Vorkommen und dem Vorhandensein von geologischen Schichten, die reich sind an fossilen Einschlüssen einer untergegangenen Lebewelt, namentlich sind es petrefaktenreiche Sedimente des Lias und Tertiärs, auf die man hingewiesen wird.

Es erwächst daraus für den vorliegenden Fall die Frage, ob das Petroleum den beiden genannten geologischen Formationen entstammt, oder ob es nur aus einer der beiden entstanden ist?

Dass das Petroleum nur aus Bitumen des Tertiärs entstanden sein könnte, ist von vornherein ausgeschlossen, denn thatsächlich ist wiederholt Petroleum in Einschlüssen des Lias aufgefunden worden, in die es aus dem viel jüngeren Tertiär unmöglich hineingelangt sein kann. Alle Wahrnehmungen sprechen weit mehr dafür, dass dieses Petroleum den Liasschichten selbst entstammt.

Kann aber vielleicht das Erdöl des Rheinthals allein aus dem Lias entstanden und nur durch Dislokation in das Tertiär der Hauptfundstätten gekommen sein? Eine solche Möglichkeit ist sicherlich von vornherein nicht ausgeschlossen, denn da die tertiären Ablagerungen im allgemeinen über dem Lias liegen, so kann sehr wohl bei starkem Gebirgsdruck das Petroleum nach oben gepresst worden und in höher liegende poröse Tertiärschichten gelangt sein. Dabei fällt sicherlich auch die Thatsache mit in's Gewicht, dass Petroleum im Tertiär sich hauptsächlich an solchen Stellen findet, an denen es durch Bewegungen in den unterliegenden Formationen starke Verwerfungen erfahren hat, besonders in den Parallelspalten der Vogesen; auch ist mehrfach Oel an Stellen konstatiert worden, an denen das Tertiär auf Muschelkalk aufsitzt, niemals aber in Buntsandstein, der selbst kein Oel liefern, dasselbe aber auch nicht von darunter liegenden Schichten empfangen kann, Verhältnisse, auf die besonders Piedboeuf¹ hinweist.

Durch meine in Gemeinschaft mit A. Flachs ausgeführten Versuche wurde der Nachweis erbracht, dass das Bitumen des Lias beim Erwärmen unter starkem Druck auffallend leicht in völlig dünnflüssiges Petroleum übergeht. Es muss als sehr wahrscheinlich gelten, dass starker Druck und Zeit allein dasselbe bewirken, wozu beim Experiment im Laboratorium auch noch Erwärmung nöthig ist. Jedenfalls können aber

¹ Piedboeuf, Petrol. Central-Europa's, Düsseldorf 1883 p. 37.

schon kleine Temperaturerhöhungen, wie sie bei dem abwechselnden Heben und Senken der Gebirgsschichten und bei Ueberlagerung durch mächtige Sedimente, welche die Geothermen steigen lässt, angenommen werden dürfen, für eine solche Umwandlung ausreichen, zumal da bei eintretenden Senkungen und Verwerfungen der Gebirgsschichten ganz enorme Druckwirkungen auftreten müssen. Und dass in der That in den Regionen des Lias α z. B. von Roth-Malsch solche enorme Drucke geherrscht haben, lässt sich schon daraus erkennen, dass das Hineinpressen des Erdöls in die Wohnkammern der Muscheln und Ammoniten, oder in andere Hohlräume des Gesteins einen derartigen ausserordentlichen Druck zur Voraussetzung hat. Dieser starke Druck ist auch daran kenntlich, dass das Oel beim Aufspalten dichter Stücke des Kalksteins aus den dadurch offen gelegten kleinen Muscheln oftmals geradezu mit Gewalt herausspritzt. — Der gewaltige Druck der in allen Petroleumlagern herrscht, so in Amerika, Galizien und bei Baku, durch den Petroleum-Fontänen von über 100 m Höhe herausgetrieben und Steine aus Bohrlöchern von 500 und mehr Meter Tiefe über 200 m in die Luft emporgeschleudert werden, ist ein deutlicher Beweis dafür, dass in den Petroleum-führenden Schichten ganz enorme Druckverhältnisse obwalten.

Jedenfalls ergeben diese Betrachtungen, dass es nicht bloss sehr wohl möglich, sondern sehr wahrscheinlich ist, dass wenigstens in vielen Fällen das Petroleum aus den unterliegenden bitumenreichen Liasschichten in die überliegenden lockeren und porösen Tertiärschichten emporgespresst wurde, was nicht ausschliesst, dass auch im Tertiär selbst Erdölbildungen vor sich gegangen sind.

Ueberhaupt findet sich ja Petroleum in den verschiedensten, den jüngsten bis zu den ältesten Formationen: in Galizien z. B. in dem jungen Tertiär, in Pennsylvanien in den alten Schichten des Silur und Devon; Anwesenheit von Bitumen und Druck, event. mässige Wärmegenügen als Vorbedingungen für den Bildungsvorgang.

Unter allen Umständen steht aber fest, dass das Vorkommen des Petroleums im Elsass ausschliesslich an das ältere Tertiär, das Oligocän, gebunden ist und überall da, wo Petroleum gesucht wird, geht man deshalb ganz richtig von dieser Formation aus, nicht bloss im Elsass, sondern auch in Baden.

Tertiäre Ablagerungen finden sich auf beiden Seiten des Rheinthals, zumeist an der Lehne der beiden grossen Gebirgszüge gegen das Rheinthal zu, von sehr verschiedener, zumeist jedoch nicht sehr grosser Ausdehnung: auf der linken Seite auf der Linie Montbéliard - Masmünster - Mülhausen - Colmar, dann in stärkeren Resten von Hagenau-Weissenburg bis Neustadt a. H., die sich mit wenig Unterbrechungen bis zu dem Hauptdepot des Mainzer Beckens fortsetzen. Viel geringer ist die Tertiärbildung auf der rechten Rheinseite vertreten, wo wir in Baden nennenswertere Ablagerungen nur bei Lörrach-Haltingen, Kirchhofen-Freiburg, bei Ubstadt und bei Grosssachsen, ausserdem nur kleinere Schollen haben.

Ein Unterschied zeigt sich aber auf beiden Rheinseiten darin, dass man im Elsass schon an sehr vielen Stellen des Tertiär Petroleum gefunden hat, während dasselbe auf der badischen Seite bis jetzt noch fehlt. Von Oelfunden des Elsass sind zu erwähnen diejenigen von Hirzbach und Hirsingen bei Altkirch, vor Allem aber die zahlreichen und in Ausbeutung begriffenen Aufschlüsse westlich und östlich der Linie Hagenau-Sulz u./W.-Weissenburg, bei den Orten Pechelbronn, Schwabweiler, Ohlungen, Biblisheim, Merkweiler, Dürrenbach, Walburg und im Oberstrittener Gebiet, worüber schon weiter oben berichtet ist. In ganz erheblicher Ausdehnung kommen ausserdem bitumenreiche, ebenfalls dem Oligocän angehörige Fischschiefer vor, so namentlich — nach freundlicher Mittheilung des Herrn Oberbergrath Braubach in Strassburg — bei Altkirch, Buchsweiler O.-E., Ottingen (Kreis Altkirch) und bei Obersteinbrunn, Rautweiler, Dietweiler, Geisspitzen, Uffheim und Niedermagstatt des Kreises Mülhausen. Eine Reihe von Fundorten von Erdöl verzeichnet ausserdem Piedboeuf¹, so in der Gegend von Schlettstadt bei Bergheim, St. Bilt, Roderen, Echery bis St. Croix über der Grenze, auch bei Mutzig und Molsheim, wobei es sich jedoch nur um ganz geringfügige Ausbeute handeln kann.

Die erwähnten tertiären Ablagerungen, die vielfach nur noch in kleinen Schollen vorhanden sind, bilden die Reste tertiärer Schichten, welche einstmal wahrscheinlich das ganze Rheinthal

¹ a. a. O. p. 36 (Karte).

bedeckten und die sich aus dem Tertiärmeer des Rheinthales abgesetzt hatten.

Hat man bis jetzt grössere Aufschlüsse von Petroleum hauptsächlich erst in dem Vorlande der Vogesen gemacht, so ergibt sich aus den vorstehenden Ausführungen dennoch die Möglichkeit, dass auch in der Ebene des Rheinthales, mehr dem Rheinstrom zu, ebenfalls Petroleum sich findet. In erster Reihe an denjenigen Stellen, an denen tertiäre Erhebungen vorhanden sind und nachgewiesen werden können, lässt sich, gleichgiltig, ob das Tertiär das Petroleum nur aus anderen Schichten aufgenommen oder selbst gebildet hat, Petroleum erwarten.

Es kann desshalb in Rücksicht darauf, dass für Deutschland weitere Petroleumquellen sehr erwünscht sein müssen, nur dankbar begrüsst werden, dass der sehr unternehmende Fabrikbesitzer Carl Ringwald aus Emmendingen im pfälzischen Bienwald etwa in der Mitte der Linie Weissenburg-Karlsruhe, 7 Kilometer Luftlinie von beiden Orten entfernt, in welcher Richtung sich eine tertiäre Schwelle von Weissenburg her in das Rheinthal hineinzieht, Bohrungen auf Petroleum ins Leben gerufen hat, die bis jetzt zwar kein Oel, wohl aber bedeutende Gasausbrüche mit Oelspuren ergeben haben. Auf Anrathen Prof. Sauer's hat man mit den Bohrungen im Jahr 1897 in der Nähe des Dorfes Büchelberg begonnen. Diese Bohrungen gingen nicht tief genug, ergaben indessen fast stets mehr oder weniger erhebliche Gasausbrüche. Vom Jahr 1899 ab ging man auf Anrathen des Landesgeologen Thürach mit tieferen Bohrungen vor. Das erste zweier Bohrlöcher erreichte in der Nacht vom 11. zum 12. Dezember 1900 bei einer Tiefe von 290 m eine Gasansammlung von solcher Spannung, dass das Gas mit grösster Gewalt durch das Bohrloch herausgetrieben wurde und sich an einer oben im Bohrthurm hängenden Laterne entzündete, bevor es möglich gewesen wäre, den Ausbruch durch Verschluss des Bohrloches zu hemmen. Der Bohrthurm brannte ab und nur mit grosser Mühe gelang es, die anfänglich viele Meter hoch aus dem Bohrloch emporschlagende Flamme nach zwei Tagen zu löschen (siehe die Tafel). Etwa 14 Tage lang drang das Gas mit grosser Gewalt hervor, ohne bis heute völlig aufzuhören.

Das von mir an Ort und Stelle aufgesammelte Gas zeigte die folgende Zusammensetzung:

	I	II	
Methan	79,6	79,8	Vol. p.C.
Aethan	3,17	2,9	„ „
Olefine	—	—	„ „
Kohlensäure	Spuren	Spuren	„ „
Sauerstoff	2,3	2,7	„ „
Stickstoff	14,4	14,6	„ „

Vergleicht man mit diesen Analysen diejenigen der Erdöl-gase von Pechelbronn, so lässt sich die nahe verwandtschaftliche Beziehung beider nicht verkennen, zumal wenn man berücksichtigt, dass bei den viel früher ausgeführten Analysen mit den Pechelbronner Gasen gemäss damaliger Untersuchungsmethode das Aethan theilweise oder ganz als Olefin gefunden werden musste und eine genaue vergleichende Prüfung auf Kohlenoxyd nicht ausgeführt werden konnte.

Das Bohrloch wurde später auf 760 m niedergetrieben, ergab wohl bei 350 m Oelspuren, jedoch aber keine grössere Menge Oel, ebenso auch ein anderes Bohrloch nicht, mit dem man auf 570 bis 580 m niederging. Aber auch hier zeigten sich ziemlich starke Gasausbrüche sowie auch Oelspuren.

Zur Zeit wird ein Bohrloch bis auf 1000 m niedergetrieben und man kann nur wünschen, dass diesem energischen Vorgehen Erfolg beschieden sein möge.

Entstammen die Jura-Ablagerungen mit den bitumenreichen Schichten des Lias α und ε der Zeit, in welcher noch ganz Südwestdeutschland einen Theil des Meeres bildeten, das besonders in der Periode des Lias einen ungewöhnlichen Reichthum an mariner Fauna aufwies, so hat man sich zu vergegenwärtigen, dass in der auf den Jura folgenden Epoche der Kreidezeit dieses Lias- und das ganze Jurameer grossentheils verschwunden war und dass sich an der Stelle des heutigen Schwarzwaldes und der Vogesen und über das ganze jetzige Rheinthal hinweg von der Maas bis gegen Regensburg eine gewaltige continentale Erhebung wölbte, durch die sich das Fehlen der Kreide in diesem Gebiete erklärt. Nun aber begann der Einbruch etwa in der jetzigen Längsachse des Oberrheines und es bildete sich eine langgestreckte Bucht, die von Norden her bis in die Gegend von Basel und Belfort sich landeinwärts erstreckte und deren obere Ufer durch die nicht eingesunkenen Theile des

Schwarzwaldes und der Vogesen, weiter oben durch den Jura gebildet waren.

Auch in diesem mit dem offenen Meer im Norden noch in voller Kommunikation stehenden Tertiärmeer entwickelte sich wieder eine üppige Flora und Fauna und es bildeten sich theilweise sehr bituminöse Ablagerungen, wie sie sich namentlich im ältern Oligocän z. B. in den Fisch-Schiefern der Kreise Altkirch und Mülhausen, noch heute zeigen. Vom ältesten Tertiär, dem Eocän, finden sich noch nennenswerthe Reste in Mainzer Becken und bei Altkirch, während das nächstältere Oligocän an zahlreichen Stellen der Lehnen der beiden Gebirgszüge rechts und links des Rheines erhalten ist. Meeressand, der die Grundlage bildet und Septarienthon¹ sind die charakteristischen Merkmale dieser älteren Tertiärzeit, in welcher die gesammte reiche Lebewelt der langgestreckten mit Salzwasser erfüllten Meeresbucht mariner Natur war. Von Pflanzenresten ist nach Höfer in den in Frage kommenden Schichten nichts zu finden.

Indem sich aber allmählig das rheinische Schiefergebirge erhob und nördlich des Mainzer Beckens sich quer vor die Oeffnung des Tertiärmeeres legte, dasselbe mehr und mehr von dem nordischen Meer abschnürte, während der Rhein bei dem langsamen Hebungsprozess seinen Lauf in der Hauptsache beibehielt, in das mehr und mehr sich erhebende Schiefergebirge sich einwühlend, kam es zum vollständigen Abschluss des Rheinthalsees gegen das Meer, das salzige Wasser wurde allmählig ausgesüsst und schliesslich durch zufließende Süßwasser ersetzt; es bildete sich brackisches Mischwasser mit dem charakteristischen Cyrenenmergel, und in der letzten Tertiärzeit ein vollständiger Süßwassersee, der sich allmählig ausfüllte und trockenlegte: das jetzige Rheinthal mit dem dasselbe durchfließenden Rheinstrom und dem Durchbruch bei Bingen zum Meer.

Dabei hat man sich vorzustellen, dass der zur Bildung des Tertiärmeeres und des jetzigen Rheinthalles führende Einbruch keineswegs plötzlich, sondern nur sehr allmählig, im Verlauf von Jahrtausenden, vor sich ging und dass dieser Prozess an einzelnen Stellen zu sehr verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Ge-

¹ Siehe bei Lepsius „Das Mainzer Becken“, Darmstadt 1883 p. 31, 76, 78 u. f.

schwindigkeiten erfolgte. Auch die Absturztiefen sind sehr verschieden. Der Absturz erfolgte in der Weise, dass beiderseits die jetzigen Gebirgszüge des Schwarzwaldes und der Vogesen als Horste stehen blieben und dass sich die diesen vorliegenden Schichten senkten, theilweise ganz in die Tiefe stürzten, theilweise aber auch an den Verwerfungen in höheren Lagehängen liegen blieben, wie dies z. B. auch die zahlreichen noch vorhandenen Ablagerungen des Jura und der Trias zeigen. Jedenfalls hat sich in der Mitte der Einsenkung eine tiefe Furche gebildet, die sich später mit Diluvial- und Alluvialgeröll anfüllte, dessen Tiefe grösstentheils noch nicht ergründet ist. Auch der grösste Theil des Tertiärs, insoweit dasselbe nicht weggewaschen war, ist dadurch bedeckt. Das Rheinthal bildet sonach einen tiefen Graben, in welchen die Gebirgsmassen, die früher Schwarzwald und Vogesen verbanden, eingesunken sind und in dessen Tiefe sich alle Sedimentärschichten, wenn auch stark verworfen und theilweise zertrümmert, wieder finden, die die Elemente der beiderseitigen Gebirgszüge bilden. Auch Tertiärmassen finden sich dabei, wie wiederholte Bohrungen im Rheinthal ergeben haben.

Noch aber herrscht keine Ruhe; die zahlreichen Erdbeben sind Symptome des weiterschreitenden Wechsels in der Gestaltung der Erdoberfläche, neue Senkungen und Faltungen entstehen, neue Hebungen finden statt, und ebenso, wie es nicht ausgeschlossen ist, dass weitere Nachforschungen neue Lager von Bitumen und Petroleum in einzelnen zur Zeit verdeckten tertiären, vielleicht auch in anderen lockeren Gebirgsmassen auffinden lassen, ebenso ist es möglich, dass durch zukünftige Dislokationen und dadurch hervorgerufene gewaltige Gebirgsdrucke neue Petroleumvorräthe aus den noch vorhandenen bituminösen Schichten gebildet werden, die porösen Gesteine durchtränken und dann zu Tage treten.

