

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Entstehung des Erdöls

Engler, Carl

Berlin [u.a.], 1910

[urn:nbn:de:bsz:31-279927](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-279927)

Engler

1910

IV A
6823

IV A 6823

PROFESSOR C. ENGLER
KARLSRUHE
Technische Hochschule

Thesen: S. 301

SEPARAT-ABDRUCK
AUS
FORTSCHRITTE DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG.
HERAUSGEGEBEN VON
PROF. DR. EMIL ABDERHALDEN-BERLIN.
I. Band.

DIE ENTSTEHUNG DES ERDÖLS.

Karabugus-Bucht

Von

GEH. REG.-RAT PROF. DR. C. ENGLER, *S. 285*
KARLSRUHE IN BADEN.

URBAN & SCHWARZENBERG
BERLIN WIEN
N., FRIEDRICHSTRASSE 105b I., MAXIMILIANSTRASSE 4
1910.

KL



IV 7 6823

Die Entstehung des Erdöls.

Von C. Engler, Karlsruhe in Baden.¹⁾

Das Erdöl tritt an sehr verschiedenen Stellen unserer Erdkruste auf: an der Oberfläche frei zutage quellend, oder in mehr oder weniger großen Tiefen; selten nur steigt es vom Meeresboden in die Höhe oder wird es von fließenden Wassern auf der Oberfläche fortgeführt. Erdöl und Asphalt sind einer Herkunft, sie gehören also hinsichtlich ihrer Genese zusammen und der letztere ist nur ein unter Mitwirkung des oxydierenden Einflusses der Luft und durch Polymerisation gebildetes Umsetzungsprodukt des ersteren. Sie kommen deshalb auch häufig miteinander vor oder man kann doch einen Zusammenhang ihres Vorkommens erkennen.

Die Verwendung des Erdöls für Lichterzeugung im großen beginnt erst in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts, vorher wurde es nur ausnahmsweise dafür angewendet; häufiger, doch nur in geringem Maße, diente es zu medizinischen Zwecken. Älter und umfangreicher scheint die Anwendung des Asphaltes gewesen zu sein, den man schon im grauen Altertum als Kitt für Bausteine benutzte, worüber in der Genesis bei der Schilderung des babylonischen Turmbaues berichtet wird. Neuere Ausgrabungen von Bauresten im Tale des Euphrat bestätigen diese Nachrichten. Das Erdöl selbst wurde außer zu medizinischen und Beleuchtungszwecken primitiver Art in Ägypten auch bei der Mumifizierung angewendet und schon vor Jahrhunderten, ja Jahrtausenden endlich diente das aus den Gasquellen der Erdöllager von Baku ausströmende brennbare Gas zur Speisung der heiligen Feuer bei dem Kultus der Feueranbeter, die jene Gegend als ihr heiliges Land betrachteten.

Trotzdem das Auftreten dieser brennbaren Substanz von jeher die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich lenkte, hat man sich mit der Frage nach seinem Ursprung in früheren Zeiten nicht den Kopf zerbrochen. Das Interesse dafür erwachte erst mit der zunehmenden Bedeutung dieses

¹⁾ In der folgenden Abhandlung werden die speziellen Literaturzitate nur ausnahmsweise gebracht; bezüglich derselben wird auf die Abhandlungen des Verfassers verwiesen: „Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls.“ Berlin 1907. Zeitschr. f. angew. Chem. Jahrgang 1908, S. 1585; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 42, S. 4610/31 (1909) und Bd. 43, S. 388/411 (1910).

Naturproduktes für den menschlichen Haushalt, besonders aber seitdem sich die Technik mit seiner Gewinnung und Verarbeitung auf Leuchtöl befaßte, also vom 27. August des Jahres 1859 ab, da der amerikanische Colonel *Drake* bei Titusville in Pennsylvanien die erste erfolgreiche Bohrung auf Erdöl ausführte. Von da ab sehen wir die Petroleumindustrie zunächst in Nordamerika sich überaus rasch entwickeln, worauf sehr bald auch andere Länder folgten: voran Rußland im Kaukasusgebiet bei Baku, alsdann Galizien, Rumänien, die ostindischen Gebiete auf Java, Sumatra u. a. Auch in Deutschland entwickelte sich zunächst im Elsaß, dann auch im Norden bei Ölheim und Witze eine Ausbeutung und Verarbeitung von Erdöl, doch nahmen diese bis jetzt keine größeren Dimensionen an.

Über die Weltproduktion an Petroleum gibt die folgende Zusammenstellung auf Grund eines Berichtes des Bergamtes zu Washington einen Überblick. Die Produktion betrug im Jahre 1908:

Vereinigte Staaten von Nordamerika	179,572.479	Faß (à 159 Liter)
Rußland	62,186.447	„ dto.
Galizien	12,612.295	„ „
Rumänien	8,252.157	„ „
Sumatra, Java und Borneo	8,752.822	„ „
Indien	5,047.038	„ „
Japan	2,070.929	„ „
Mexiko	3,481.410	„ „
Kanada	527.987	„ „
Deutschland	1,009.278	„ „
Peru	1,011.180	„ „
schätzungsweise:		
Italien	60.000	„ „
Andere Länder	30.000	„ „
Insgesamt	284,614.022	„ „

Hiernach nahm Nordamerika mit 63%, Rußland mit zirka 22%, Deutschland mit nur 0.35% an der Weltproduktion teil.

Bevor auf die Frage des Ursprungs und der Bildungsweise des Erdöls näher eingegangen wird, mögen noch einige Bemerkungen über die chemische Natur desselben vorausgeschickt werden, zumal da in neuester Zeit auf diesem Wissensgebiet erhebliche Fortschritte gemacht worden sind und eine Diskussion der Gründe für und wider die verschiedenen Bildungshypothesen ohne solche Kenntnis nicht verständlich wäre.

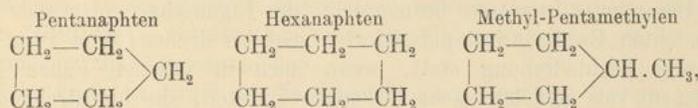
Die Bestandteile des Erdöls.

Die Erdöle der verschiedensten Fundstätten bestehen alle aus einem Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe, welches man früher für unentwirrbar hielt, aus dem aber im Verlauf der letzten Dezennien doch die wichtigsten Einzelbestandteile isoliert werden konnten. Dabei hat man gefunden,

daß die Kohlenwasserstoffe zweier homologen Reihen stets die Hauptbestandteile der verschiedenen Erdöle bilden: die Methan- oder Paraffinkohlenwasserstoffe und die Naphtene.

Die Methan- oder Paraffinkohlenwasserstoffe entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$ und zu ihnen gehören sowohl Gase, die wie z. B. das Methan, CH_4 , fast stete Begleiter des Erdöls sind, als auch flüssige Kohlenwasserstoffe von den leichtest-siedenden, wie Pentan (Siedepunkt: 38°) $C_5 H_{12}$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Isopentan (Siedepunkt: 31°) $C_5 H_{12}$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, Hexan (Siedepunkt: 71°) $C_6 H_{14}$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Heptan (Siedepunkt: 98°) $C_7 H_{16}$ etc. und deren Isomeren zu den höhersiedenden Homologen ($C_8 H_{18}$, $C_9 H_{20}$ etc.) bis zu den festen Paraffinen (wie z. B. $C_{16} H_{34}$, $C_{17} H_{36}$ etc.). Wie ersichtlich, sind die Kohlenstoffatome dieser Reihe zu offenen Ketten miteinander verbunden, besitzen keine Doppelbindungen der Kohlenstoffatome und werden, weil sie vollkommen gesättigt sind, auch gesättigte oder Grenz-Kohlenwasserstoffe genannt.

Die Naphtene, die ihre Bezeichnung nach dem Erdöl = „Naphta“ erhalten haben, gehören ihrer empirischen Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ an. Sie besitzen also dieselbe allgemeine Formel wie die Olefine, von denen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, daß die Kohlenstoffatome, während diese in den Olefinen offenkettig aneinandergereiht sind, in den Naphtenen ringförmig angeordnet erscheinen, und zwar sind es vornehmlich Ringe von 5 oder 6 Gliedern, von denen aber oft noch Seitenketten abzweigen, wie z. B.



wobei natürlich auch kompliziertere Kombinationen auftreten. Fast alle Erdöle enthalten die obigen beiden Kohlenwasserstoffgruppen, doch herrschen in den unter 300° siedenden Teilen zumeist entweder die Paraffine oder die Naphtene vor, so daß man zwei Haupttypen natürlichen Rohöls zu unterscheiden hat: Methan- oder Paraffin-Erdöle und Naphten-Erdöle. Zu den ersteren gehören die Erdöle von Pennsylvanien, des Elsaß, von Tegernsee, Montechino u. a., zu den letzteren insbesondere die Erdöle von Baku, auch von Wietze u. a. Immer aber sind, wenn oft auch nur in kleinen Mengen, in den Paraffin-Erdölen auch Naphtene und in den Naphten-Erdölen auch Paraffinkohlenwasserstoffe anwesend. Treten beide Kohlenwasserstoffgruppen in erheblichen Mengenverhältnissen auf, so spricht man von Misch-Erdölen, wie z. B. die Erdöle von Galizien, Rumänien u. a., in denen sowohl Paraffine als Naphtene stark vertreten sind.

Neben den Paraffinen und Naphtenen, die im allgemeinen den chemischen Charakter der natürlichen Erdöle bedingen, kommen in den unter

300° siedenden Teilen derselben fast immer auch noch andere Kohlenwasserstoffe vor, so Olefine, Terpene und andere ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe, namentlich auch Benzolkohlenwasserstoffe (nachgewiesen bis jetzt Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen), doch sind dieselben fast ausnahmslos nur in relativ geringeren Mengen vorhanden, lassen sich in manchen Fällen sogar nur schwer nachweisen. Manchmal steigt aber ihr Gehalt auf einen erheblichen Bruchteil des Ganzen, wie z. B. die Terpene in einigen Erdölen von Galizien und von Rumänien, die Benzolkohlenwasserstoffe in gewissen Erdölen von Sumatra, Borneo und Kalifornien, wobei man wohl auch von „Terpen-Erdölen“, „Benzol-Erdölen“ spricht. Immer bilden aber auch in diesen Ölen die Paraffine und die Naphtene die Hauptbestandteile.

In den über 300° siedenden Teilen der Erdöle finden sich in stark wechselnden Mengen feste Paraffine, dickere Öle, wie Gasöl und namentlich Schmieröle, welche letztere nach neuesten Untersuchungen der Hauptsache nach aus zyklischen gesättigten und ungesättigten Polynaphtenen, mit wechselnden, aber meist geringeren Mengen aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine und verwandte Kohlenwasserstoffe) zu bestehen scheinen. Als akzessorische Bestandteile mögen endlich auch noch aufgeführt werden: organische Schwefelverbindungen, stickstoffhaltige Basen (zumeist pyridinartiger Natur), fett- bzw. wachsartige Ester, freie organische Säuren, insbesondere die zu den Naphtenen in naher Beziehung stehenden Naphtensäuren, sowie andere sauerstoffhaltige Stoffe, darunter oft erhebliche Mengen von Asphalt, wodurch die natürlichen Erdöle fast ausnahmslos dunkel gefärbt sind.

Besonderes Interesse beansprucht die Eigenschaft fast aller bisher untersuchten Erdöle, das polarisierte Licht zu drehen; und zwar findet durchweg Rechtsdrehung statt, wenn auch in seltenen Fällen Einzelfraktionen von Erdölen isoliert werden konnten, die linksdrehend sind. Diese Eigenschaft der optischen Aktivität zeigen aber immer nur die hoch (zumeist über 300°) siedenden Fraktionen und auch in diesen treten sie stets innerhalb einer bestimmten Siedegrenze auf, weshalb man das Drehungsvermögen der Erdöle auf die Anwesenheit einer und derselben Beimischung einer bestimmten Substanz (die wahrscheinlich von Cholesterin entstammt) zurückführt.

Außer durch ihre chemische Natur unterscheiden sich die natürlichen Erdöle auch durch ihren Gehalt an leicht-, mittel- bis schwersiedenden Kohlenwasserstoffölen, was man durch eine fraktionierte Destillation stets leicht feststellen kann. Die normalen Erdöle enthalten leichtest bis schwer (oft über 400°) siedende Teile, es gibt aber auch Erdöle, die nur leichtsiedende Öle (Surachany bei Baku, Montechino in Italien), und solche, die nur schwersiedende Teile (schweres Öl bei Wietze, Schachtöl von Pechelbronn im Elsaß, Java-Erdöl u. a. m.) enthalten. Aus einem normalen Rohöl kann man deshalb durch Destillation im großen sowohl die bis zu etwa 130° übergelenden leichtest-siedenden Teile, wie Benzin, Petroleumäther etc.

darstellen, als auch als Mittelfraktion von zirka 130—280° (oder 300°) das Leuchtöl (Brennpetroleum) und als höher siedende Teile Motoröle, Gasöle, Schmieröle, auch festes Paraffin gewinnen. Die Mengenverhältnisse dieser Einzelteile sind in den Ölen verschiedener Herkunft sehr verschieden, was schon daran zu erkennen ist, daß z. B. die Leuchtölfraktion bei dem Erdöl von Montechino beinahe 100%, bei dem Erdöl von Pennsylvanien bis zu 75% beträgt, während das Erdöl von Ohio davon nur zirka 40%, von Galizien 35—60%, von Baku nur zirka 33% enthält. Der Rest besteht außer aus einigen (selten über zehn) Prozent leichter siedenden Benzins zumeist aus höher siedenden Ölen (Motoröle, Gasöle, Schmieröle etc.), oft auch mehreren Prozenten festen Paraffins. Da das spezifische Gewicht der Naphtene erheblich höher ist als das der Paraffinkohlenwasserstoffe von gleichem Siedepunkt, sind die Benzine und namentlich auch die Leuchtöle naphtenreicher Rohöle auch spezifisch schwerer und ebenso kohlenstoffreicher. Sie brennen deshalb weniger leicht und müssen, wenn sie nicht russen sollen, auf Brennern mit stärkerer Luftzufuhr verbrannt werden.

Die Verbreitung des Erdöls in den geologischen Formationen.

Für die Frage der Erdölbildung kommt auch seine Verteilung in den verschiedenen geologischen Formationen in Betracht. Dabei ist bemerkenswert, daß die ältesten Bildungen, die archaischen, kein Erdöl enthalten, in ihnen aber auch jedwede Überreste organischen Lebens fehlen.

Hingegen tritt das Erdöl in einer der nächstältesten Formationen, im Silur, wenigstens in Nordamerika, auf, welche zugleich auch Reste einer reichen Fauna niederer Meerestiere aufweist, so insbesondere Trilobiten, Cystideen, Graptolithen und Nautiliden, auch die Anfänge der Brachiopoden und Panzerganoiden.

Sehr reich an Erdöl ist die folgende Formation des Devon, welche sowohl in Nordamerika als auch im nördlichen Rußland (an der Uchta) gewaltige Erdöllager führt. In bezug auf ihre Fauna schließt sie sich dem Silur an, doch treten außer den Versteinerungen der niederen Meerestiere, jedenfalls infolge zunehmender Landbildung, schon die ersten Anfänge einer Landflora auf. Im übrigen sind besonders reich vertreten die paläozoischen Korallen und Brachiopoden, auch die Panzerganoiden und die Trilobiten. Die Graptolithen dagegen sind im Aussterben begriffen.

In der Carbonformation tritt das Erdöl trotz stellenweiser reicher Meeresfauna fast vollständig zurück. Hier setzt bekanntlich eine gewaltige Kohlenproduktion ein, die auf die besondere üppig entwickelte Vegetation dieser Zeit zurückzuführen ist.

Auch in der nun folgenden Dyas (Perm) findet sich nur wenig Erdöl, was wiederum der großen Armut dieser Formation an Petrefakten entspricht. Letztere bestehen aus den hier ganz verschwindenden Resten der vorausgehenden paläozoischen Flora und Fauna, wengleich hier auch schon die ersten Anfänge des Auftretens der Reptilien und die Amphibien reichlicher sich zeigen.

Die Trias ist ebenfalls arm an Erdöl, und da hier eine reiche Fauna vorhanden war, müssen unter der Voraussetzung der Bildung aus organischen Resten andere Ursachen für das Fehlen des Erdöls zugrunde liegen. Wenigstens tritt das Erdöl in der nun folgenden Formation des Jura und der Kreide, die reich an mariner Fauna sind, schon viel häufiger auf, wengleich nach der Massenhaftigkeit des organischen Lebens jener Perioden besondere Ursachen für sein immerhin doch nur sporadisches Auftreten gesucht werden müssen.

Weitaus am verbreitetsten findet sich das Erdöl im Tertiär, was zwar in erster Linie mit der reichen Fauna und Flora dieser Formation im Zusammenhang zu stehen scheint, indessen im Vergleich zu den vorhergehenden, an Versteinierung ebenfalls reichen Perioden auf besonders günstige Bedingungen für die Entstehung des Erdöls zurückgeführt werden muß. Dazu zählt vor allem der in diese Zeit fallende Rückgang des Meeres, also das Heraustreten des Festlandes und der Gebirge mit dadurch bedingter Bildung gewaltiger Strandstriche, Buchten, zeitweise abgeschnürter Seebecken usw., die mit ihrer absterbenden üppigen Makro- und Mikrofauna die Voraussetzung für die Entstehung des Erdöls bildeten.

Von keinem Belang sind die ausnahmsweise beobachteten seltenen Erdölfunde in den neuesten Formationen des Diluviums und Alluviums.

Kosmischer Ursprung des Erdöls.

Bei dem großen Spielraum, den die Frage der Erdölbildung der Phantasie des menschlichen Geistes gewährt, greifen auch die Hypothesen über den Werdegang dieses Naturproduktes auf die weitesten Gebiete des Weltalls über und lassen dasselbe sich aus den Fernen des Weltraums oder aus den tiefsten Tiefen der Erde auf und in unserer Erdkruste verdichten. Andere wieder suchen das Erdöl auf die Lebewelt zurückzuführen, indem sie es als Reste derselben ansehen. Man kann dementsprechend zwischen einem kosmischen und einem terrestrischen Ursprung des Erdöls unterscheiden.

Die zuerst von *Boutigny* vertretene Idee, wonach im Weltall herumirrende Nebel oder Dämpfe von Erdöl sich in früheren Epochen der Erdgeschichte mit Wasserdämpfen der Erdatmosphäre niedergeschlagen haben sollen, findet bis in die neueste Zeit ihre Verteidiger, so durch *Brackenbusch*, *Harperath* u. a. *Adadurow* nimmt an, daß Wasserdampf bei sehr hoher Temperatur auf die freiliegenden Metallcarbide der noch in glühendem Zustand befindlichen Erdmasse eingewirkt, dadurch Acetylen und weiterhin die Kohlenwasserstoffe des Erdöls erzeugt habe, die dann später als Regen niederfielen. Derselbe erinnert daran, daß sowohl in den Spektren der Kometen als auch anderer Weltkörper Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden. Nach *Sokoloff* sind die aus Kohlenstoff und Wasserstoff in kosmischen Vorgängen erzeugten Kohlenwasserstoffe in dem

Magma der Erdmasse zuerst in Lösung gegangen und hätten sich erst mit zunehmender Erkaltung und Erstarrung der Erde in Ölform ausgeschieden.

Alle diese Hypothesen sind nicht haltbar. Sie erklären z. B. nicht, wie es kommt, daß das Erdöl sich hauptsächlich nur in ganz bestimmten, weit voneinander getrennten Formationen vorfindet, weshalb nicht auch auf den ebenfalls niedergegangenen Wassermassen der Ozeane schwimmend, und weshalb es gerade in den ersten Erstarrungsmassen, den archaischen Schichten, fehlt u. a. m. Auch eine Reihe anderer Tatsachen, so der chemisch labile Zustand der Bestandteile des Erdöls, sein Gehalt an pyridinartigen Basen, an wachsartigen Esterresten, an optisch aktiver in hohen Temperaturen nicht beständiger Substanz u. a., wovon bei Besprechung der Emanationshypothese die Rede sein wird, schließen derartige Bildungsweisen aus.

Es kann deshalb als feststehend angesehen werden und wird zurzeit wohl auch von keinem namhaften Geologen oder Chemiker bestritten, daß diese Bildung des Erdöls auf unseren Planeten selbst zu verlegen und auf die Umwandlung hier schon vorhandener Stoffe zurückzuführen ist. Dabei sind es besonders zwei Richtungen der Erklärung des Vorganges, die schon seit Dezennien sich bekämpfen, von denen die eine das Erdöl aus unorganischem Ausgangsmaterial, hauptsächlich Wasser und Metallcarbiden, entstehen läßt, während die andere es als ein letztes Zusetzungsprodukt abgestorbener Lebewesen betrachtet.

Die Emanationshypothese.

Schon mehr als 100 Jahre sind vergangen, seit *Alexander v. Humboldt* (1804) im Hinblick auf die von ihm gemachte Wahrnehmung, daß in der Bai von Cuman in Südamerika in nicht großer Entfernung von heißen submarinen Quellen auch Erdöl auftritt, die Ansicht aussprach, das Erdöl sei das Produkt der Destillation aus Urgestein, es gelange somit aus sehr großen Tiefen durch eine Art vulkanischer Tätigkeit in Dampfform in die oberen Regionen der Erdkruste, woselbst es abgekühlt und verdichtet, in Lagern niedergeschlagen wird. Ähnliche Ansichten werden auch noch von anderen Forschern ausgesprochen, doch konnte irgend eine plausible Erklärung für den Bildungsvorgang im Erdinnern selbst nicht gegeben werden. Man begnügte sich mit dem Gedanken, das Erdöl steige dampfförmig aus tiefsten Tiefen unseres Planeten in die Höhe, ohne sich ein Bild davon zu machen, auf welche Weise ein so eigenartiges Kohlenwasserstoffgemisch wie das Erdöl dort entstanden sein könnte. Noch jetzt gibt es einzelne Anhänger dieser Theorie, indem von diesen besonders auf die Tatsache hingewiesen wird, daß wiederholt in Eruptivgesteinen, sogar in Laven kleine Einschlüsse von Bitumen, auch von Kohlenwasserstoffgasen aufgefunden worden sind. Dagegen weist unser bester Kenner der Erdölgeologie, Prof. *Höfer*, mit Recht darauf hin, daß mit den bei solchen Eruptionen

sehr häufig vorkommenden Durchquerungen erdölführender oder nur bituminöser Schichten, auch von Kohlenablagerungen, zufolge destruktiver Destillation jene Einschlüsse sehr wohl erst unterwegs aufgenommen sein können, wie dies z. B. für die Schlammvulkane außer Zweifel steht. Als absolut ausgeschlossen kann aber auch die Bildung kleiner Mengen solcher Kohlenwasserstoffe in der Tiefe der Erde keineswegs angesehen werden, wengleich es doch sehr auffallend ist und im Widerspruch zu der vulkanischen Bildung der gewaltigen Erdöllager steht, daß jene bitumenartigen Produkte sich so äußerst selten und immer nur in so kleinen Mengen in den notorischen Eruptivgesteinen und in den Exhalationen von Vulkanen finden, sowie auch, daß in der nächsten Nähe tätiger Vulkane Erdöl kaum vorkommt. Ja selbst da, wo Erdöl sich unweit von Vulkanen findet, wie z. B. auf der Insel Java, hat man vergeblich versucht, einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen nachzuweisen. Endlich ist auch noch die Frage völlig unbeantwortet, wie man im Hinblick auf die Tatsache, daß die Erdöle fast ohne Ausnahme optisch rechtsdrehend sind und daß bei hoher Temperatur nicht bloß keine optisch aktiven Substanzen gebildet werden können, sondern bekanntlich sogar schon vorhandene in ihrem Drehungsvermögen vernichtet werden, die Rechtsdrehung der Erdöle erklären solle; auch die Anwesenheit von esterartigen Resten u. a. erklärt sich damit nicht. Kurz, die Annahme so hoher Temperaturen, wie sie für eruptische Produkte vorauszusetzen sind, ist unverträglich mit den Eigenschaften der Erdöle.

Weit besser begründet erscheint die sogenannte „unorganische Theorie“, welche die Bildung des Erdöls auf die Einwirkung von Wasser auf die heißen Metallcarbide des Erdinnern zurückführt. Obgleich schon *Berthelot* für einen ähnlichen Ursprung eingetreten war, hat doch erst der bekannte russische Chemiker *Mendelejeff* dieser Theorie wenigstens vorübergehend eine allgemeine Geltung zu verschaffen gewußt. Er nimmt an, daß das Erdinnere gemäß dem berechneten spezifischen Gewicht der Barysphäre unseres Planeten von 7—8 in der Hauptsache aus Eisen und verwandten Metallen, wie Kobalt und Nickel bestehe, welche mit Kohlenstoff bei der hohen Temperatur jener Zonen die entsprechenden Metallcarbide bilden. So wie Calciumcarbid und Wasser Acetylen ($\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$) oder Aluminiumcarbid mit Wasser Methan ($\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al(OH)}_3 + 3\text{CH}_4$), so bildet nach ihm Eisencarbid mit Wasser die Kohlenwasserstoffe des Erdöls. In der Tat ist ihm die Darstellung eines erdöhlhaltigen Produktes auf dem angedeuteten Wege gelungen und hat auch fast gleichzeitig mit ihm der französische Chemiker *Cloëz* in ähnlicher Weise ölige Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung von kohlenstoffreichem Spiegeleisen mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten. Später trat *Moissan* für diese Hypothese ein, und mit noch mehr Nachdruck *Sabatier* und sein Mitarbeiter *Senderens* u. a. auf Grund ihrer klassischen Versuche der Bildung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und nach Bedürfnis aber auch der Naphtenreihe aus Acetylen und Wasserstoff unter Mitwirkung des Nickels als Katalysator.

Folgendes wurde bei den Versuchen festgestellt:

1. Leitet man Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff bei mäßiger Temperatur über Nickel, Kobalt oder Eisen, so bilden sich neben Äthan flüssige erdöhlähnliche Nebenprodukte von der Beschaffenheit des pennsylvanischen, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen bestehenden Erdöls.

2. Die durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Nickel bei 200° entstehenden Kohlenwasserstoffe geben bei weiterer Hydrierung mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel ein dem kaukasischen Erdöl nahekommenes, in der Hauptsache aus Methankohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes Produkt.

3. Wird das nach 1. dargestellte Produkt nachträglich mit überschüssigem Wasserstoff über Nickel oberhalb 300° hydriert, so resultiert ein Öl von der Beschaffenheit des galizischen Erdöls, welches dehydrierte Cyclohexane, also ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe enthält.

4. Durch Überleiten von Acetylen mit unzureichendem Wasserstoff über Nickel erhält man ein Öl, welches zwischen dem pennsylvanischen und kaukasischen Erdöl steht. Aus diesen Versuchen wird die Annahme abgeleitet, daß das Erdöl in folgender Weise gebildet worden sei: Im Erdinnern entwickelten sich durch Eindringen von Wasser und Zusammentreffen mit den freien Metallen der Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbiden Wasserstoff und Acetylen, welche Gase dann bei ihrem Empordringen durch Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, katalytisch vereinigt und je nach relativen Mengen- und Temperaturverhältnissen zu Erdölen verschiedenen Charakters umgewandelt wurden.

Diese geistvolle, durch schöne Experimente gestützte Theorie hat zweifellos etwas sehr Bestechendes; sie gibt vor allem auch eine gute Erklärung für die Entstehung der verschiedenen Erdöltypen und sie hat deshalb zu Anfang ihres Auftretens der anorganischen Theorie wieder zahlreiche Anhänger zugeführt, trotzdem hauptsächlich die Geologen noch immer schwere Bedenken gegen ihre Richtigkeit geltend machten. Vor allem wäre, wenn das Erdöl durch Zusammentreffen eindringenden Wassers mit den heißen Metallcarbiden entstehen würde, eine fortwährende Neubildung großer Erdölmassen zu erwarten, während es leider feststeht, daß erschöpfte Erdölgebiete sich keineswegs von unten her erneuern, oder es geschieht dies doch nur in dem sehr bescheidenen Maße, als sich in den erschöpften Bohrlöchern eine Zeitlang noch Ölreste aus dem umgebenden Gestein ansammeln. Man muß dabei sich vergegenwärtigen, daß die Bohrlöcher, in denen das Erdöl sich ansammelt und nach oben steigt oder gepumpt wird, nicht in mit Öl gefüllte unterirdische Hohlräume hineingeht, sondern nur in mehr oder weniger poröse Konglomeratgesteine, auch in zerklüftete oder rissige Gesteinsmassen endigt, aus denen das Öl durch inneren Druck in die Bohrlöcher gedrückt wird oder nur hineinsickert.

Es wäre ferner auch zu erwarten, daß Erdöl, wenigstens des öfteren, aus tiefgehenden Erdspalten aus dem Erdinnern hervordringen müßte, was

aber im allgemeinen nicht zutrifft, denn wenn auch an einzelnen Stellen sich Erdöl auf Spalten findet, so ist dies in Anbetracht der naheliegenden Möglichkeit, daß das Öl von der Umgebung in solche Spalten sickert, noch lange kein Beweis für das Hervordringen aus dem Erdinnern, zumal da gerade die tiefgreifendsten derselben immer ölleer sind. Bemerkenswert ist auch noch, daß *Rosenbusch* und *v. Kraatz* vergeblich versucht haben, in Dünnschliffen von Eruptivgesteinen Metallcarbide aufzufinden, sowie daß *Hahn* und *Strutz* experimentell nachweisen konnten, daß Metallcarbide mit trockenem Wasserdampf überhaupt keine Kohlenwasserstoffe liefern. Unerklärt bleibt endlich auch noch vom geologischen Standpunkt aus die Tatsache, daß sehr oft poröse zur Aufnahme des Erdöls sehr geeignete Schichten zwischen übereinander liegenden getrennten Öllagern sich befinden, durch welche das überlagernde Erdöl von unten aufsteigend, ohne hier zurückgehalten zu werden, hindurchgedrungen sein müßte.

Gegen die Emanationshypothese von *Mendelejeff* und ebenso gegen die von *Sabatier* sprechen aber außer den aufgeführten geologischen auch noch schwerwiegende Gründe chemischer Art. Sie erklärt ebensowenig wie die ältere Annahme einer vulkanischen Bildungsweise die Anwesenheit von wachsartigen Esterresten, die *G. Krämer* in verschiedenen Erdölen nachgewiesen hat, auch nicht die Anwesenheit hochmolekularer pyridinartiger Basen und vor allem nicht das optische Drehungsvermögen so viel wie sämtlicher Erdöle. Hier ist man zu der neuen Annahme genötigt, daß aus den unorganischen Ausgangsmaterialien des Wasserstoffes und des Acetylens sich optisch aktive, rechtsdrehende Verbindungen durch Auto-synthese gebildet haben, während nach allen bisherigen Erfahrungen auf diesem Wege nur inaktive bzw. racemische Gemische, die keine Drehung zeigen, gebildet werden. Man könnte hier höchstens noch die weitere Hypothese einschalten, daß durch irgend einen orientierend wirkenden polaren Einfluß ursprünglich inaktive Stoffe bei ihrer Umbildung rechtsdrehend geworden seien, wofür aber zurzeit noch jede experimentelle Stütze fehlt. Ich war selbst anfänglich geneigt, eine solche Möglichkeit im Hinblick darauf zuzugeben, daß die Erdöle auffallenderweise durchweg rechtsdrehend sind, während pflanzliches und tierisches Rohmaterial sowohl zu rechtsdrehenden als auch zu linksdrehenden Erdölen führen müßte. Vorausgesetzt jedoch, daß die Annahme einer Bildung optisch aktiver Erdöle unter irgend einem einseitigen physikalischen Einfluß richtig wäre, müßten die Erdöle entweder alle rechtsdrehend oder alle linksdrehend sein. Wohl findet *Biot* unter seinen zahlreichen Beispielen optisch aktiver Substanzen ein Erdöl auf, welches linksdrehend sein soll; der von ihm angegebene Drehungswinkel (15.2°) ist aber für die Gesamtdrehung eines Erdöls so abnorm hoch, daß irgend eine Verwechslung wahrscheinlich ist, zumal da die Provenienz des Öles nicht angegeben wird und man in damaligen Zeiten auch andere Öle als Erdöl mit „Naphte“ bezeichnete. Indessen fand ich später bei genauer Untersuchung der Erdöle von der Insel Java, daß sie zwar im ganzen rechtsdrehend sind, daß aber unter den niedriger

siedenden Teilen sich auch linksdrehende Fraktionen befinden. Ähnliche Resultate ergaben dann auch Öle von Borneo, auch aus Argentinien, so daß eine Aktivierung des Erdöls durch einen einseitigen physikalischen Einfluß seine bestechende Beweiskraft verloren hat.

Man wurde dadurch zu der Anerkennung des Satzes gedrängt, daß, worauf zuerst *Walden* hingewiesen hat, das Drehungsvermögen der Erdöle auf die Ausgangsstoffe zurückgeführt werden müsse, aus denen sie sich gebildet haben und als welche nur tierische und pflanzliche Substanz in Betracht kommen kann, denn bis jetzt ist man nur aus diesen, oder mit Zuhilfenahme dieser, zu optisch aktiven Stoffen überhaupt gekommen. Die Vertreter der Emanationshypothese haben sich zwar damit zu helfen gesucht, daß sie die weitere Annahme einschalteten, die aus dem Erdinnern kommenden inaktiven Kohlenwasserstofföle seien durch Erdschichten hindurchgewandert, welche optisch-aktive Reste tierischer oder pflanzlicher Substanz enthielten und hätten aus diesen die optisch-aktiven Stoffe aufgenommen und mit sich fortgeführt. Abgesehen davon, daß dieser Ausweg im Grunde genommen die Heranziehung einer organischen Hilfhypothese bedeutet, man also ohne Zuhilfenahme pflanzlicher oder tierischer Reste bei der Erdölbildung nicht mehr auskommt, ist auch die ganze Erklärungsweise an sich eine überaus gekünstelte und wenig einleuchtende. Denn dabei muß man annehmen, daß alle Erdöle gewandert sind, während doch sicher sehr viele sich auf ursprünglicher oder wenig veränderter Lagerstätte befinden und somit keine Gelegenheit hatten, unterwegs aktive Stoffe zu extrahieren, trotzdem aber stark aktiv sind. Es wäre zudem auch ein mehr als merkwürdiger Zufall, wenn jedes Ölvorkommen von den großen Ablagerungen bis herunter zu den so zahlreichen kleinsten nur ganz sporadisch vorkommenden Einzeleinschlüssen zufällig Gelegenheit gefunden hätte, seine optisch aktive Substanz irgendwo herauszulösen.

Die organische Hypothese.

Bildung aus Pflanzen oder Tieren.

Weit mehr Anhänger als die Emanationshypothese fanden anfänglich die Ansichten, nach welchen die Bildung des Erdöls auf organische Reste zurückgeführt wird. Schon frühzeitig traten namhafte Forscher für dieselben ein. So war z. B. *Reichenbach*, der Entdecker des Paraffins, der Meinung, das Erdöl sei aus dem Terpentinöl vorweltlicher Pinien entstanden. Andere brachten seine Entstehung mit derjenigen der Steinkohlenlager in Zusammenhang, oder man nahm an, es habe sich aus Steinkohlen durch einen langsam verlaufenden Prozeß der trockenen Destillation gebildet. Insbesondere aber wurden Meerespflanzen im Hinblick darauf mit herangezogen, daß in Nordamerika das Erdöl in einer Formation, dem Devon, schon massenhaft auftritt zu einer Zeit, da noch kaum eine nennenswerte Landflora existieren konnte. Besonders Algenbildungen verschiedenster Art

glaubte man als das Urmaterial des Erdöls ansehen zu sollen, eine Auffassung, die übrigens auch in neuester Zeit wieder namhafte Verteidiger gefunden hat.

Vielfach führte man die Entstehung des Erdöls auch auf Sumpfpflanzen zurück; so z. B. nach *Binney* auf die Umwandlung von Torf, nach *Feggräus* und nach *Stahl* auf üppige Wucherungen von Diatomeen in zeitweise von dem Meere abgeschnürten Seebecken. Die letztere Annahme wird auf Grund von Untersuchungen mit einem Bitumen aus dem Moor von Ludwigshof in der Uckermark durch *G. Krämer* und *Spilker* eingehender begründet. Eine aus Diatomeenfett gebildete wachsartige Substanz, die im dortigen Seeschlick enthalten ist und die durch Druckdestillation leicht in Erdöl übergeht, soll danach das Ausgangsmaterial für die Bildung des Erdöls abgeben. Die Geologie lehnt allerdings diese Hypothese mangels der mit dem Erdöl sich findenden Kieselpanzerreste ab. Es wird aber weiter unten gezeigt werden, daß die *Krämersche* Ansicht mit der Auffassung nahe übereinkommt, welche *Potonie* über die Bildung des Erdöls vertritt, nur daß dieser dabei die Diatomeen als Hauptrohmaterial verwirft und dafür andere Substanzen pflanzlicher und insbesondere tierischer Art als die Ausgangsstoffe ansieht.

Bildung aus Tierresten.

Unter den Vertretern der sogenannten organischen Hypothese, das heißt der Zurückführung des Erdöls auf umgesetzte Reste von Lebewesen, hat es stets auch eine große Zahl insbesondere namhafter Geologen gegeben, welche tierisches Rohmaterial als das Hauptsubstrat für die Bildung des Erdöls ansahen. Schon in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts trat *Leopold v. Buch* für die Bildung des Bitumens im Liasschiefer von Schwaben aus Tierresten ein, nach ihm auch *Quenstedt* u. a. Öleinschlüsse in den Hohlräumen von Gryphäen und Amoniten desselben Lias im nördlichen Baden zwischen Bruchsal und Heidelberg nächst der Eisenbahnstation Roth-Malsch zeigen nach meinen mit *E. Albrecht* ausgeführten Untersuchungen ähnliche Eigenschaften wie das Erdöl von Baku, und bei dem Reichtum des unmittelbar benachbarten Posidonienschiefers an tierischen Resten ist kaum eine andere Annahme zulässig, als daß das aus solchen Resten gebildete Erdöl in die Hohlräume jener Petrefakten nachträglich hineingepreßt worden ist.

Wurde anfänglich vorwiegend die Makrofauna für die Erdölbildung in Anspruch genommen, wie z. B. Fische, Saurier, Crustaceen, Weichtiere u. a., so wandte man sich auch in dieser Frage mit der Zeit mehr und mehr den Kleintieren zu. Reste solcher sind in dem Foraminiferenschlamm, den Korallenstöcken, dem Radiolarienschlamm, Schneckensand usw. reichlich vorhanden, wobei noch berücksichtigt werden muß, daß von den massenhaften kleinen Weichtieren des Meeres, insbesondere auch des Planktons, alle übrigen Spuren ehemaligen massenhaften Vorkommens verschwunden sind.

Höfer, welcher zu einer Zeit, da die *Mendelejeffsche* Hypothese zur Herrschaft gelangt war, dem organischen Ursprung aus geologischen Gründen wieder Geltung zu verschaffen wußte, macht für seine Ansicht auf folgende Tatsachen aufmerksam:

1. Wir finden Erdöl — überhaupt echte Bitumina — auf primärer Lagerstätte in Begleitung von tierischen Resten, während pflanzliche fehlen oder nur ganz untergeordnet vorhanden sind. Hierher gehört der Fischschiefer und die an Foraminiferen und Kriechspuren reichen Ölschichten der Karpathen, die bitumenreichen, zur Öl- und Paraffinerzeugung in Verwendung gestandenen liasischen Ölschiefer Schwabens und von Steierdorf (Südungarn), der Kupferschiefer Mansfelds, die von *F. Sterry Hunt* studierten Kalke nahe der Südgrenze Kanadas und viele andere.

2. Schichten, welche nur Pflanzen führen, sind nicht bituminös; sie werden es aber, wenn tierische Reste dazutreten.

3. Es läßt sich experimentell nachweisen, daß aus tierischen Resten Kohlenwasserstoffe sich bilden, welche dem Erdöle gleichen.

4. In Djebel Zeit (Ägypten) ist durch *O. Fraas*, durch *Sickenberger* und die ägyptische Geological Survey evident nachgewiesen worden, daß das in den dortigen Lagunen und Korallenriffen vorkommende Erdöl nur tierischen Ursprungs sein kann.

Gegen die animalische Theorie der Erdölbildung wurde indessen namentlich von chemischem Gesichtspunkte aus geltend gemacht, daß sie die wichtige Frage, wo kann bei dem relativen Reichtum der Tiersubstanz an stickstoffhaltigen Stoffen diese letztere geblieben sein, nicht zu beantworten imstande sei, zum mindesten müßte doch, so könnte man mit Recht sagen, das Erdöl relativ stickstoffreich sein, einen ähnlichen Gehalt an stickstoffhaltigen Basen, Pyridin-, Pyrrolbasen usw. zeigen, wie das durch Destillation von tierischem Material dargestellte Tieröl oder das Knochenöl. Die trockene Destillation einer größeren Partie getrockneter Fische ergab dann auch in der Tat ein solches stickstoffreiches Öl und den bekannten unangenehmen Geruch. Eine Erklärung jener auffallenden Erscheinung fand sich aber bald unter der Annahme, daß die angesammelten Tierleichen nach ihren beiden summarischen Hauptbestandteilen, stickstoffhaltige und stickstofffreie Substanz, sich in verschiedenen Zeitstadien zersetzen. Zuerst wandelt sich die ungleich zersetzlichere stickstoffhaltige Substanz — also vor allem die Proteinstoffe — durch Fäulnis in flüchtige Produkte um, die also verschwinden, während das weit beständigere stickstofffreie Fett zurückbleibt, um das Ausgangsmaterial für das Erdöl abzugeben. Es sei in dieser Beziehung an die Wahrnehmungen *Wetherills* erinnert, welcher aus fossilen Knochen des Bison Americanus noch einen organischen Rest mit 86·3% festen Säuren nebst etwas färbender Substanz, 10·1% Kalk mit einer Spur Phosphorsäuresalz und 3·6% flockiger organischer Substanz extrahieren konnte. Ferner fand derselbe in Gräbern als Verwesungsrückstand von Leichen, welche von fetten Personen herrührten, in nassem Boden einen wachsartigen Stoff, „Adipocire“ oder „Leichenwachs“, der

in der Hauptsache aus Fettsäuren (97—98%) besteht. Ein ähnliches Resultat erhielt er bei einem schon 10 Jahre verscharrt gewesenen Schaf. Ammoniak bzw. Stickstoff ließ sich in dem Rückstand nicht mehr nachweisen. Schon vorher hatte *Gregory* als Rest eines Schweines, welches 15 Jahre vorher eingescharrt worden war, ein Leichenwachs als Rückstand aufgefunden, welches zu $\frac{1}{4}$ aus Stearinsäure und $\frac{3}{4}$ aus Palmitinsäure (Margarinsäure) und Ölsäure bestand. Selbst die Knochen waren in diesem Falle, wohl durch Wasser und Kohlensäure umgesetzt, schon verschwunden. *Wetherill* zeigte auch noch, daß, wenn man Tiersubstanz, z. B. ein Ochsenherz, der Fäulnis künstlich unterwirft, die stickstoffhaltige Substanz ebenfalls verschwindet und lediglich das Fett zurückbleibt. Es mag dabei dahingestellt bleiben und ist auch gleichgültig, ob das „Leichenwachs“ vielleicht auch geringe Beimischungen von Fettsäuren enthält, die durch Umsatz aus anderen Teilen der organischen Tiersubstanz, so insbesondere aus Eiweißstoffen gebildet sind; wichtig ist und darf als nachgewiesen gelten, daß die Fettstoffe und namentlich die der hochmolekularen Fettsäuren sich durch ganz besondere Dauerhaftigkeit auszeichnen, daß sie, günstige Bedingungen vorausgesetzt, selbst oder ihre nächsten Umsetzungsprodukte Jahrhunderte, ja Jahrtausende überdauern können. Nicht von Dauer an der Fettsubstanz ist lediglich der Glycerinrest der Fettsäure-Glycerinester (Glyceride). Schon durch Wasser allein, also auch in feuchtem Boden, wird, wie experimentell nachgewiesen ist, jener Rest als Glycerin abgespalten und gerät von Wasser aufgenommen in Verlust, während die Fettsäuren zurückbleiben.

Unter Voraussetzung eines solchen Verlaufes des Abbaus tierischer Rohstoffe war es deshalb von Wichtigkeit, daß es gelang, tierisches Fett, auch freie Fettsäuren, in „Erdöl“ auf künstlichem Wege umzuwandeln und damit den experimentellen Nachweis der Überführbarkeit von Fettstoffen in Erdöl zu erbringen.

Diese Überführung gelingt leicht, wenn man irgend ein Fett, flüssig oder fest, oder auch Wachs einer Destillation unter starkem Druck unterwirft. Destilliert man Fette im Vakuum, also unter Minderdruck, so gehen sie größtenteils unzersetzt über, destilliert man sie unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so bilden sie halbzersetzte, noch sauerstoffhaltige Produkte; nur wenn man sie unter Druck (mindestens 10—25 Atm.) destilliert, kann man, ehe die Fette der destruktiven Destillation unterliegen, eine so hohe Temperatur erreichen, daß sie die eigentlichen Endprodukte, ein Kohlenwasserstoffgemisch ergeben und daß der Sauerstoff in der Hauptsache als Kohlensäure und als Wasser ausgeschieden ist.

Spätere Versuche haben gezeigt, daß eine entsprechende Umwandlung der Fette auch eintritt, wenn man sie in geschlossenen Gefäßen längere Zeit auf 300—400° erhitzt, also ohne sie dabei zu destillieren. Es darf daraus geschlossen werden, daß eine analoge Umwandlung, nur viel langsamer, auch schon bei niederen Temperaturen unter Druck erfolgt und daß so die Fett- und Wachsstoffe allmählich in Erdöl übergehen.

Die in großem Maßstab mit einigen Faß Fischtran durchgeführten Versuche ergaben ein für die nähere Untersuchung hinreichendes Quantum „künstlichen Erdöls“, in dem zwar alle wesentlichen Bestandteile des natürlichen Erdöls, wie Methankohlenwasserstoffe, bis zu festem Paraffin, geringe Mengen Naphtene, sogar Benzolkohlenwasserstoffe, auch Schmieröle enthalten waren, das aber, jedenfalls zufolge der gewaltsamen Reaktion bei hoher Temperatur, auch erhebliche Mengen von flüssigen Olefinkohlenwasserstoffen aufwies. Von der Bedeutung dieser letzteren für die Bildung von Naphtenen und von Paraffinen wird weiter unten noch die Rede sein.

Auch eine große Zahl anderer tierischer und pflanzlicher Fettstoffe konnte in gleicher Weise in „künstliches Petroleum“ umgewandelt werden, so außer dem Tran die fetten Öle, wie Rapsöl, Baumwollsaatöl usw., ferner Hammeltalg, Schweineschmalz, Butter usw. und endlich auch freie Stearinsäure und freie Ölsäure. Waren die ersten Versuche der Umwandlung vorwiegend tierischer Rohstoffe in Erdöl aus dem Bestreben entsprungen, die von der Geologie an die Chemie gerichtete Frage zu beantworten, wie es möglich sei, daß die stickstofffreie tierische Substanz das stickstofffreie oder doch stickstoffarme Kohlenwasserstoffgemisch der natürlichen Erdöle bilden könne und war damit die Schwierigkeit einer annehmbaren Erklärung dieses Übergangs in befriedigender Weise beseitigt, so entbrannte gleich darauf in der Annahme, es solle nun die Teilnahme pflanzlichen Materials an der Erdölbildung überhaupt ausgeschlossen werden, ein neuer Kampf zwischen den Vertretern der Abstammung des Erdöls aus Tierresten einerseits und aus Pflanzenresten andererseits. Mit gutem Grunde wurde aber geltend gemacht, daß selbstverständlich jedes Fett und jedes Wachs, gleichgültig, ob von Tier oder Pflanze herrührend, in Erdöl übergehen könne, daß aber gegenüber der alten vegetabilen Hypothese der Unterschied festgehalten werden müsse, daß nicht die Gesamtpflanzsubstanz das direkte Substrat für das Erdöl bilde, sondern in der Hauptsache nur die Fettsubstanz und daß also analog wie bei dem Tiermaterial auch bei den Pflanzen die Nichtfettstoffe — also vor allem die Pflanzenfaser — sich zuerst zersetzt haben müßten.

Diese Voraussetzung lenkte notgedrungen die Betrachtungen über eine mögliche Abstammung des Erdöls aus pflanzlichem Rohmaterial von der Makroflora auf die Mikroflora über, denn sowohl aus geologischen als aus chemischen Gründen war die ältere Annahme, wonach das Erdöl sich aus einer in der Hauptsache doch nur für das Festland in Betracht kommenden Makroflora (bzw. aus dieser entstandenen fossilen Kohlen) gebildet habe, nicht mehr haltbar. Anders mit der Mikroflora, so insbesondere den Algen verschiedenster Art und anderen Wasser- und Sumpfpflanzen, deren Nichtfettstoffe viel leichter der Zersetzung unterliegen und die sich teilweise durch hohen Fettgehalt auszeichnen.

Die über diese Frage angestellten Untersuchungen und Betrachtungen führten zu dem Ergebnis, daß sowohl tierische als pflanzliche, aber doch

vorwiegend die ersteren Stoffe, als das Ausgangsmaterial für das Erdöl zu betrachten sind.

Aber auch als tierisches Ausgangsmaterial kommt dabei in erster Reihe weniger die Makrofauna, als vielmehr (worauf zuerst *O. N. Witt* hingewiesen hat) eine Mikrofauna in Betracht, wengleich auch Fische, Saurier, größere Weichtiere und andere beteiligt zu sein scheinen.

Bildung tierischer Massengräber. Immer wieder wird gegen die organische Hypothese, zumal gegen die Annahme tierischer Substrate, der Einwand erhoben, daß man sich von der so massenhaften Ansammlung tierischer Reste, wie sie zur Bildung eines natürlichen Erdöllagers erforderlich sind, keine plausible Vorstellung machen könne. Man muß aber dabei vor allem bedenken, daß Massenansammlungen organischer Substanz überhaupt nur zu Zeiten erfolgten, in denen einerseits die Voraussetzungen für eine besonders üppige Entwicklung der in Frage kommenden animalischen und vegetabilischen Ausgangsmaterialien (wie z. B. in der Zeit der Steinkohlenformation in bezug auf die Cryptogamen), andererseits aber auch die zufälligen Bedingungen für Anhäufung und Erhaltung der abgestorbenen Tiere und Pflanzen geboten waren. Sind diese letzteren Bedingungen nicht gegeben, so wird trotz Reichtum von Flora und Fauna von der organischen Substanz nichts zurückbleiben, sondern sie wird in gleicher Weise wie auch heute noch vor unseren Augen im gewöhnlichen Betrieb des natürlichen Haushalts sich jahraus und jahrein in Zersetzungsprodukte auflösen, und nur die anorganischen Teile oder allenfalls Abdrücke der Organismen selbst als Beweis ihres ehemaligen Vorhandenseins zurücklassen.

So, dürfen wir deshalb annehmen, waren gerade nur in der Devon- und in der Tertiärzeit (analog wie im Carbon für die Cryptogamen der Steinkohle) die besonderen Bedingungen der Ansammlung fettreicher Organismen und der Erhaltung ihrer Fettstoffe gegeben, weshalb wir auch nur in diesen Formationen reichlichere Vorräte des daraus gebildeten Erdöls finden. Man darf sich dabei durch Einwürfe wie z. B. den Umstand, daß wir in unserer Zeit Ansammlungen von fettreichem tierischen Rohmaterial nicht wahrnehmen könnten, nicht irre machen lassen. Hatte sich doch zur Zeit der Kreide und der Trias ebenfalls ein reiches organisches Leben entfaltet und doch treffen wir darin weder Steinkohlenflöze wie in der Carbonformation, noch auch Erdöllager wie im Devon und Tertiär. Das organische Leben jener Formationen hatte eben seinen gewöhnlichen Lauf des Entstehens und Vergehens genommen, es verschwand, ohne Reste zu hinterlassen.

Ansammlungen für Kohlenbildung und für Erdölbildung kleineren Umfangs haben wir aber auch in anderen Formationen und in mehr oder weniger geringem Maße auch in unserer jetzigen geologischen Epoche zu verzeichnen. Man denke an die Torfbildungen und denke an die massenhaften Ansammlungen tierischer Substanz infolge von Überproduktion und abnormer Existenzvernichtung, wie sie an vielen Orten wahrzunehmen sind. So beob-

achtete *Andrussow* bei der Tiefseeforschung mit dem russischen Kanonenboot „Tschernomoretz“ im Jahre 1890 im Schwarzen Meer in Tiefen von 200 Faden schon so viel Schwefelwasserstoff, daß dadurch in den noch tieferen Regionen jedes organische Leben aufhörte. Schon bei 100 Faden Tiefe zeigt das Wasser deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch. Das Auftreten dieses Gases wird auf in Zersetzung begriffene animalische Reste zurückgeführt, die auf dem Meeresgrund lagern. Das Schwarze Meer, in frühester Zeit mit dem Weltmeer in mehrfacher Verbindung, verwandelte sich in späteren Epochen in einen Binnensee, dessen Wasser durch fortwährenden Zufluß von Süßwasser allmählich entsalzt und so verdünnt wurde, daß das ganze Pontusbecken den Charakter eines brackischen Sees annahm, in dem sich eine entsprechende brackische Fauna entwickelte. Beim späteren Durchbruch des Bosphorus wurde diese Fauna, deren Überreste dort noch überall in fossiler Form zu finden sind, durch das eindringende Salzwasser plötzlich vernichtet und geriet nun in Zersetzung. Dem gleichen Los verfallen die Kadaver auch der heutigen Fauna des Schwarzen Meeres, weil hier die Tiefseetiere, die in anderen Meeren die untersinkenden Reste aufzehren, wegen des Schwefelwasserstoffgehaltes des Tiefseewassers nicht existieren können.

Über einen interessanten Fall der Ansammlung mariner Tierreste berichtet derselbe Forscher. Die Bucht von Karabugas an der Ostküste des Kaspisees mit salzreichem Wasser steht nur durch einen verhältnismäßig engen Kanal mit dem Kaspisee in Verbindung. Kommen nun die Fische aus dem schwach salzigen brackischen Wasser des Kaspisees in das salzreichere Wasser der Bucht, so sterben sie ab, was namentlich zur Laichzeit im März massenhaft erfolgen soll. Am Ufer und auch in der Tiefe der Bucht sammeln sich, da auch die Aasfresser beim Hineinkommen in das salzreiche Wasser getötet werden, Tierreste aller Art in großen Massen an und werden teils durch Sedimente aus dem Wasser, teils durch angewehten Sand des umgebenden Wüstenlandes bedeckt und können auf diese Weise bituminöse Sedimentärbildungen liefern, aus denen später Erdöl entsteht.

Bei dem Umwandlungsprozeß dürfte auch die Anwesenheit salzreichen Wassers nicht ohne Bedeutung sein, denn würde unter gewöhnlichem Wasser eine rasche Zersetzung vor sich gehen, durch welche unter Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auch das Fett der Zersetzung unterläge, so tritt dies in salzreichem Wasser nicht ein, weil der hohe Salzgehalt den Verwesungsprozeß insoweit hemmt, bis die Tierreste durch aufgelagerten Schlamm überdeckt sind. Fettstoffe besitzen ja nur dann jene enorme Beständigkeit, wenn sie vor Berührung mit Luft geschützt sind; Wasser allein verseift sie nur unter Ausscheidung des Glycerins und Hinterlassung der Fettsäure, was durch lang andauernde Einwirkung von Wasser auf Talg auch experimentell bestätigt ist (*Jinnemann*). Wie auch in Steppenseen Ostafrikas solche Ansammlungen einer üppigen Fauna (neben Algenbildungen) entstehen können, läßt sich einem Berichte Prof. *Yngve-Sjösteds* (Deutsche Kolonialzeitung, 1909, S. 433) entnehmen.

Grimmel:
Fettreste in
Seebecken

Naturm: Pl
geruch in See
schleim: M
hefte f. Ohm
1893, 630

Bituminösen
Börsen, 6

Auch am Roten Meere, an dessen Korallenküste an mehreren Stellen (Gemsah, Gebel-Zeit) ein Erdöl gefunden wird, welches nach unseren Untersuchungen noch relativ viel stickstoffhaltige Basen enthält, geht anscheinend bis auf die jetzige Zeit ein Petroleumbildungsprozeß vor sich. Man geht dabei von der Annahme aus, daß sich in Meeresbuchten oder abgeschlossenen Meeren unter sehr günstigen klimatischen Bedingungen ein derartig intensives marines Leben entwickle, daß Produktion und Konsum in Mißverhältnis geraten in dem Sinne, daß die Aasfresser die untersinkenden Tierleichen nicht mehr bewältigen und vernichten können. Das Rote Meer mit seinem gegen den Indischen Ozean schmalen und durch Inseln und Untiefen teilweise verengten Eingang ist als eine solche Bucht in großem Maßstab anzusehen, und in der Tat zeigt es eine ganz enorme Fülle von Seetieren, vor allem Fischen, verschiedenster Art. Besonders aber in einzelnen Buchten dieses Meeres, in denen der Salzgehalt bis über 7%, also sehr erheblich, über den des benachbarten Meeres steigt, ist jene Überproduktion als vorhanden anzunehmen, infolge deren sich dort Massengräber von untersinkenden Tierleichen bilden, die schließlich zu Erdöl werden. Im ganzen Roten Meere hat man wiederholt auf dem Wasser schwimmendes teerartiges Erdöl wahrgenommen, wobei man sich erinnern darf, daß auch schon der Salzgehalt des Roten Meeres (4.5%) den des benachbarten Indischen Ozeans um 1% überschreitet, so daß dasselbe eine Art großer natürlicher Falle für alles marine Leben der Umgebung bildet. Solche Verhältnisse dürften wohl auch noch an anderen Stellen obwalten und haben in gewissen früheren Perioden unter noch günstigeren klimatischen und örtlichen Bedingungen aller Wahrscheinlichkeit nach in erhöhtem Maße gewaltet und zur Bildung von Erdöllagern Veranlassung gegeben.

Auch die Asphaltablagerungen (Reste von Erdöl) des Toten Meeres werden auf einen gleichen Ursprung zurückgeführt.

Nicht selten dürften auch plötzliche Vermischungen von salzigem und Süßwasser zur Bildung von Massengräbern in früheren Perioden geführt haben, wie sie nachweislich noch heutigen Tages dazu führen. So ist im Jahre 1825 in Linnfjord in Dänemark das Meerwasser infolge einer Sturmflut in das Süßwassergebiet eingedrungen, infolgedessen die ganze Süßwasserfauna getötet wurde. Auch berichtet *Agassiz*, welcher auch noch Mitteilungen über plötzliches Absterben von Seetieren aus anderen Ursachen macht, daß z. B. durch den alljährlich zur Regenzeit erfolgenden Austritt des Wassers aus dem Everglades, ein 275 m langer, 96 m breiter, teichartiger Sumpf an der Küste von Florida, eine sich regelmäßig wiederholende massenhafte Vernichtung von Fischen und anderen Tieren stattfindet. Ähnliche Verhältnisse hat *Peckham* an der kalifornischen Küste durch eintretendes Schlammwasser beobachtet, ebenso *Lyell* an dem in das Meer sich ergießenden Schlammwasser des Shebenacadiefusses, ein Vorgang, in welchem derselbe ausdrücklich ein Beispiel für die Massenvernichtung von Seetieren erblickt.

Die Bildung der großen Erdölablagerung, die sich längs der Karpathen von Galizien über Rumänien und die Krim, dann längs des Kaukasus über

Apscheron (Baku), unter dem Kaspisee hinweg durch Transkaspien bis zum Aralsee und wahrscheinlich noch weiter hinzieht, wird auf ein dort zur Tertiärzeit vorhanden gewesenes großes Meer mit überreicher Fauna zurückgeführt, aus dessen Sedimenten, als das Meer zurücktrat, die erdölbildenden Schichten entstanden.¹⁾

Nimmt man zu alledem die von Höfer stets mit Recht hervorgehobene Tatsache, daß die Erdöllagerstätten sehr häufig überaus reich an Resten mariner Fauna sind und daß die Art dieser letzteren auf die Nähe von Küsten hinweist, so dürfte damit die Frage nach der Bildungsweise von tierischen Massengräbern als beantwortet gelten, zumal wenn man sich in den besonderen geologischen Perioden der Bildung unserer großen Petroleumlager die Bedingungen zur Herbeiführung von Erscheinungen der angeführten Art noch erheblich günstiger gestaltet denken darf als in der Jetztzeit. Hat man doch beispielsweise im erdölreichen Tertiär mit einer durch das tropische Klima überaus hochgesteigerten Entwicklung der Flora und Fauna zu rechnen, wodurch die Bedingungen zur Bildung von Massengräbern infolge von Überproduktion durch natürliche Fallen usw. viel günstiger waren.²⁾

Massenansammlungen fettreicher und wachsreicher Pflanzen.

Ansammlungen von Pflanzenresten finden zwar auch in unserer derzeitigen Periode, namentlich in den Torfmooren, statt. Doch dürfen solche aus weiter unten zu erörternden Gründen nicht als Ausgangsmaterial für Erdöl angesehen werden. Höchstens könnten vielleicht ausnahmsweise aus sehr wachsreichen Sumpfpflanzen Anreicherungen wachsreicher Reste entstehen, die unter Umständen zur Erdölbildung führen. Alle Begleiterscheinungen sprechen aber nicht dafür. Vielmehr dürften mehr nur fettreiche Algen und andere kleinpflanzliche Arten in Betracht kommen. Wie man

¹⁾ Daß auch durch besondere Katastrophen Massentötungen marinen Lebens erfolgen, unterliegt keinem Zweifel und dadurch kann lokal das Rohmaterial zur Erdölbildung geliefert werden. So teilt Ochsénius mit, daß im Jahre 1897 an den Ufern des Ob und des Irtisch sich ein 2500 km langer, bis zu 5 m ansteigender Leichensaum toter Fische hingezogen habe, daß im Jahre 1880 im Mexikanischen Meerbusen krankere größere Schildkröten eine Strecke von 275 km bedeckten und daß im Jahre 1882 ein Leichenfeld von Fischen (*Lopholatilus chamaeleonticeps*) auf eine Strecke von 230 km durchfahren wurde. Weiter berichtet Hy, daß er auf einer Reise von Abessinien eine weite Strecke des Roten Meeres braunrot gefärbt und mit toten Fischen bedeckt fand, die gegen das afrikanische Ufer getrieben, dortselbst sich ablagerten und einen so üblen Gestank verursachten, daß sie vergraben werden mußten. Daß auch submarine Vulkanausbrüche Massentötungen verursachen können, ist leicht begreiflich. Man erinnert sich, daß bei dem letzten gewaltigen vulkanischen Ausbrüche auf Hawai das Meer in der Umgebung der Insel auf große Strecken mit toten Fischen bedeckt war.

²⁾ Einen interessanten Bericht über die im Tertiär der pazifischen Küste Nordamerikas hochentwickelte Fauna bringt neuerdings *Ralph Arnold* (*Journ. Geol.* 17, 1909, Nr. 6). Dieselbe ist durch die ehemalige Bildung von Buchten und abgeschnürten Seen infolge des zurücktretenden Meeres hervorgerufen und steht im Zusammenhang mit den Erdöllagern Californiens und anderen Gegenden des Westens.

sich die Bildung solcher bituminöser Lager nach *O. N. Witt, Stahl, Krämer* etwa zu denken hat, ist schon weiter oben kurz erwähnt worden. In allen Fällen handelt es sich um analoge Bildungen wie bei den Torfmooren, um üppige Wucherungen von Algen in salzigen oder brackischen Wässern, dauernd oder vorübergehend abgeschnürten Seebecken, auch in Seen und Sümpfen des Binnenlandes, aus denen Generationen über Generationen sich entwickeln, ihre Zellsubstanz allmählich zersetzen und das Fett bzw. Wachs zurücklassen. *Krämer* hat speziell auch für das auf diese Art gebildete Wachs des Seeschlickbitumens, das sich nach seiner Ansicht aus Diatomeenfett gebildet hat, die Überführbarkeit in Erdöl durch Druckdestillation nachgewiesen.

Ein sehr schönes Beispiel von Fettansammlung in Süßwasserseen verdanken wir *Potonie*, auf dessen Veranlassung ich nachweisen konnte, daß die auf dem Wannsee bei Berlin vorhandene Ölalge, die sogenannte Wasserblüte (*Microcystis flos aqua*) einen Fettgehalt von 20 und mehr Prozenten aufweist. Mein Mitarbeiter *Goedicke*, welcher auf meine Anregung Untersuchungen mit derselben Alge an einem Wassersumpf in Ungarn (bei Trencsen) anstellte, fand, daß eine Wasserblüte, die ganz frisch 10% Fett enthielt, in schon teilweise zersetztem Zustande einen Fettgehalt von 18% zeigte. Da es zahlreiche Fettalgen gibt, und da dieselben in früheren Perioden wiederholt üppig gewuchert haben, so ist ohne Zweifel auch mit diesem Ausgangsmaterial für das Erdöl zu rechnen, und jedenfalls kann ihr Verhalten, die relative Fetthanreicherung, als typisch für das erste Zersetzungsstadium pflanzlicher Reste angesehen werden. Während aber organische Tierreste, wenn sie überhaupt unter Bedingungen gelangen, unter denen sie erhalten bleiben, nur zu Erdöl als Endprodukt führen und nicht zu Kohlen, kann das Pflanzenmaterial je nach Zusammensetzung und späteren Bedingungen des Abbaues entweder zu Kohlen oder auch zu Erdöl werden. Cellulosereiche fettarme Pflanzen werden Kohlen bilden können (sie können natürlich auch, wie man dies jahraus jahrein beobachtet, ganz verwesen und verschwinden), relativ cellulosearme, dagegen fettreiche Pflanzen, darunter also vor allem niederorganisierte Algen, Diatomeen etc. bieten, sofern sie vor völliger Zersetzung durch Luftabschluß genügend geschützt sind, die Vorbedingungen, sich zu Erdöl abzubauen.

Potonie hat in dieser Richtung interessante Untersuchungen ausgeführt, auf Grund deren er in zutreffender und durch eingehende Beobachtungen und Experimente gestützter Weise zwischen dem Inkohlungsprozeß und dem Bituminierungsprozeß unterscheidet, von denen der erstere von Land- und Sumpfpflanzen über die Humussubstanzen zur Braunkohle und Steinkohle, der letztere von einer fetthaltigen Wasserfauna und -flora über die Faulschlamm-(Sapropel)-Gesteine zum Bitumen bzw. Erdöl führt. Entsprechend den dabei stattfindenden chemischen Vorgängen haben *Stremme* und *Späte* in den Humusgesteinen mit zunehmendem Alter Abnahme des Wasserstoffgehaltes, in dem Faulschlammgestein Zunahme des Wasserstoffgehaltes gegenüber dem Kohlenstoffgehalt auf dem Weg der Analyse nachweisen können.

Aus welchen Bestandteilen der Pflanzen- und Tiersubstanz bildet sich nun aber das Erdöl?

Daß daran vor allem die Fette und Wachse beteiligt sind, ist bereits hervorgehoben, auch ist die direkte Überführbarkeit derselben in Erdöl experimentell dargetan worden. Der mutmaßliche Chemismus des Abbaues bis zu den Kohlenwasserstoffen des Erdöls soll jedoch weiter unten noch eingehender erörtert werden.

Daß sich an der Erdölbildung in besonderen Fällen ätherische Öle, auch Harze und Balsame beteiligen, ist selbstverständlich. Doch kommen diese für die Massenbildung nicht in Betracht; nur kann vielleicht da oder dort die Zusammensetzung einzelner Öltypen durch ausnahmsweise hohen Gehalt an Edukten dieser Rohstoffe, wie z. B. an Terpenen, lokal beeinflusst sein. Gegen eine Massenbeteiligung dieser Stoffe spricht aber schon die Tatsache der fast ausnahmslosen Rechtsdrehung der natürlichen Erdöle, während Harze, Balsame und ätherische Öle sowohl rechts- als linksdrehend sind und wohl auch zu entsprechenden Erdölen hätten führen müssen.

Die Eiweißstoffe. Dieselben sind in relativ bedeutender Menge in dem tierischen, immer aber auch in dem pflanzlichen Urmaterial vorhanden. Nach der oben gegebenen Darlegung verschwindet zwar im ersten Umsetzungsstadium der Rohstoffe gerade diese stickstoffhaltige Substanz und bleiben in der Hauptsache nur die Fette zurück, um später das Erdöl zu geben, immerhin jedoch lassen sich aber trotzdem fast in allen natürlichen Erdölen noch kleine Reste stickstoffhaltiger Basen nachweisen, die als die letzten Zersetzungsprodukte der Eiweißstoffe des Ausgangsmateriales anzusehen sind. Sie bilden eines der Hauptargumente für die organische Bildungstheorie und gegen die Emanationstheorie.

Nach *Neuberg* sind die Eiweißstoffe auch in erheblicherem Maße an der Bildung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls beteiligt. Er weist auf den möglichen Abbau derselben über die Aminosäuren zu Fettsäuren hin, die dann mit den übrigen Fettresten das Erdöl bilden. Da er aber auch die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls auf solche Spaltprodukte des Eiweißes zurückführt, so erklärt sich damit nicht in genügender Weise die fast ausschließliche Rechtsdrehung der natürlichen Erdöle. Unter diesen müßten sonst, da viele Eiweißstoffe auch linksdrehende Spaltprodukte liefern, auch linksdrehende oder doch hin und wieder linksdrehende Erdöle und Erdölfractionen nachzuweisen sein, was bekanntlich zu den äußerst seltenen Ausnahmen gehört. Ebenso lassen sich die großen Mengen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, namentlich die Paraffine, nicht aus Eiweiß herleiten, weil dieses bei seiner Spaltung in der Hauptsache nur zu niederer molekularen Fettsäuren führt. Daß aber die Eiweißstoffe in geringem Maße an der Bildung der Erdölkohlenwasserstoffe beteiligt sind, ist nicht unwahrscheinlich und auch schon früher von mir zur Erklärung des Gehalts vieler Erdöle an Benzolkohlenwasserstoffen — durch Überführung der den Spaltprodukten des Eiweißes nahe stehenden Phenyllessigsäure durch Druckerhitzung

in Toluol — experimentell begründet worden. In allen diesen Fällen kann es sich indessen immer nur um geringe Mengen der Hauptkohlenwasserstoffe oder um Nebenbestandteile des Erdöls handeln, die sich aus Eiweiß bilden.

Die Kohlehydrate, insbesondere die Cellulose, auch Stärkemehl und Zucker, spielen in bezug auf ihre Menge in den Pflanzenresten ungefähr dieselbe Rolle wie die Proteinsubstanz in den tierischen Resten und wir nehmen in Analogie damit auch bei der Bildung des Erdöls aus pflanzlichem Rohmaterial an, daß zunächst die Kohlehydrate durch Verwesung vernichtet werden und in der Hauptsache nur die Fette und Wachse zurückbleiben. Daß auch noch andere Dauerstoffe zurückbleiben können, ist weiter unten erörtert; sie spielen aber in bezug auf die Massenbildung keine Rolle.

War man früher der Ansicht, daß das Erdöl aus der eigentlichen Zellsubstanz der Pflanzen bzw. den daraus gebildeten Steinkohlen durch trockene Destillation entstanden sei, so hat man diesen Gedanken im Hinblick darauf wieder aufgeben müssen, daß ein solcher Prozeß die Bildung bedeutender Rückstände von Kohle oder Koks voraussetzt. Erdöllager stehen aber nachgewiesenermaßen weder mit Steinkohlenlagern in irgend einem genetischen Zusammenhang, noch auch finden sich im Zusammenhang damit jene zu erwartenden kohligten Rückstände.

Vielfach begegnet man auch der Meinung, die Kohlehydrate, also die Holzfaser (Cellulose), Stärke etc. könnten an sich „bituminisieren“, wobei man sich wohl auch auf die wachsartigen Massen der Torfmoore, auf das Mineralwachs der Braunkohle und das Bitumen der Steinkohle bezieht. Es unterliegt aber kaum einem Zweifel, daß diese bitumartigen Bildungen nicht auf die Holzfaser, sondern auf Beimischungen von Harzen, pflanzlichen und tierischen Fetten, Ölen und Wachsen in den betreffenden Organismen zurückgeführt werden müssen, daß sie somit nur einen Rückstand und keine Neubildung bedeuten. Auch die Zuhilfenahme einer fermentativen Wirkung steht völlig in der Luft, fehlt es doch bis jetzt an einer experimentellen Stütze für die Annahme eines solchen Überganges von Kohlehydrat in flüssige und feste Kohlenwasserstoffe durch Gärung. Höchstens wäre daran zu denken, daß die Kohlehydrate durch Bakterienwucherungen aufgezehrt und teilweise in Bakterienfett umgewandelt werden, welches dann wie alles übrige Fett Erdöl bilden könnte. Das wäre aber dann vom chemischen Gesichtspunkt aus genau genommen doch eine Bildung des Erdöls aus Fett.

Daß die letzten Zersetzungsprodukte auch noch von anderen Bestandteilen tierischer und pflanzlicher Substanz, von Gerbstoffen, Gummistoffen, Chitin u. a. m., in dem natürlichen Erdöl, das ja auch noch eine Reihe akzessorischer Bestandteile aufweist, angesammelt sein können, unterliegt keinerlei Zweifel, es ist aber schwer, den Zusammenhang der meisten dieser Substanzen gegenseitig festzustellen. Nur bezüglich des Cholesterins, eines im tierischen wie im pflanzlichen (hier als Phytosterin bezeichnet) Organis-

mus überaus verbreiteten, in vielen Fetten zu mehreren Prozenten ansteigenden hochmolekularen, sehr beständigen Alkohols, sind wir zu der Annahme berechtigt, daß es das Hauptsubstrat für die Bildung des optisch-aktiven Bestandteils des Erdöls abgegeben hat. Davon wird weiter unten bei Besprechung der optischen Aktivität des Erdöls noch eingehender die Rede sein.

Alle Eigenschaften der Erdöle, insbesondere aber die chemische Natur ihrer Bestandteile sowie auch der Zusammenhang dieser mit der optischen Aktivität sprechen somit für die Annahme, daß sie sich in der Hauptsache aus den Fettstoffen und deren stetem Begleiter, dem Cholesterin, untergegangener Lebewesen gebildet haben.

Die chemischen Prozesse des Abbaus der Fettstoffe zu den Kohlenwasserstoffen des Erdöls.

In dem vorliegenden Abschnitt ist dargetan, daß es vor allem die Fettstoffe (inklusive Wachsstoffe) tierischen und pflanzlichen Rohmaterials sind, aus denen sich das Erdöl gebildet hat. Es ist bereits auch ausführlich entwickelt worden, daß bei diesem Vorgang die Nichtfettstoffe, also vornehmlich die Eiweißstoffe und die Kohlehydrate (Holzfaser etc.) im ersten Stadium der Zersetzung durch Verwesung verschwinden und in der Hauptsache nur die Fettstoffe zurückbleiben, sowie auch, daß es gelungen ist, diese letzteren durch Destillation oder auch bloßes Erhitzen unter starkem Druck in künstliches Erdöl umzuwandeln.

So einfach und gleichmäßig spielt sich nun aber dieser Vorgang in der Natur selbstverständlich nicht ab. Namentlich bei der Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl haben wir mit anderen Bedingungen, vor allem mit weniger hohen Temperaturen zu rechnen. Auch gibt es bekanntlich Erdöle sehr verschiedenartiger Zusammensetzung, so daß wir es unter der wohl nicht unrichtigen Annahme ungefähr gleichartigen Rohmaterials mit sehr verschiedenen äußeren Bedingungen, die bei der Umwandlung geherrscht und die Natur der Endprodukte beeinflußt haben, zu tun haben. Vertreter der Ansicht, daß die Verschiedenheit der Erdöltypen in der Hauptsache auf entsprechend verschiedenes Ausgangsmaterial, wie z. B. verschiedene Fettarten, zurückzuführen sei, gibt es zurzeit kaum mehr.

Über die ersten Abbauphasen der Fettstoffe kann man sich leicht ein zutreffendes Bild machen. Die unter Wasser oder wenigstens als nasser Schlamm abgelagerten und mit Ton ^{vermischt} organischen Reste erleiden die Bituminierung: die Nichtfettstoffe verwesen, die Fette verseifen durch die Wirkung des Wassers unter Ausscheidung der Fettsäuren. Dabei kann natürlich auch Fermentwirkung beteiligt sein, wird doch neuerdings die Verseifung von Fetten zum Teil fabrikmäßig mittelst Fermenten (Verfahren z. B. von *Connstein*) durchgeführt.

Es folgt die Abspaltung von Kohlensäure, wahrscheinlich auch von etwas Wasser. Wenn dieser Prozeß sehr langsam und bei niedriger Tem-

Fäulnis

ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstehen, die allmählich in polymeren Kohlenwasserstoffen übergehen.

peratur erfolgt, so kann ein festes Kohlenwasserstoffgemisch der ungefähren Beschaffenheit des Ozokerits entstehen, erfolgt er aber bei erhöhter Temperatur und wird dadurch beschleunigt, so kann schon im Sinne der Spaltung des festen Paraffins durch Erhitzen unter Druck nach *Thorpe* und *Young* ein Gemisch von dünnflüssigen bis dickflüssigen und noch festen Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und der Olefinreihe, also auch schon von Schmierölen, gebildet werden. Dieser Vorgang, der unter Druckerhitzung mehr oder weniger rasch verläuft, muß in fast unendlich langer Zeit auch bei nur wenig gesteigerter Temperatur vor sich gehen. Temperaturschwankungen müssen aber bei den fortwährenden, wenn auch langsam verlaufenden Dislokationen unserer Sedimentärschichten immer in Rechnung gezogen werden. Hieraus ist zu entnehmen, daß die gegen meine Erklärung des Überganges organischer Reste in Erdöl wiederholt erhobene Einwendung, so hohe Temperaturen (300—400°), wie ich sie zur Überführung von Fetten in Erdöl anwenden müsse, könne man bei der Bildung des natürlichen Erdöls nicht annehmen, hinfällig ist, denn ein Prozeß, der unter bestimmtem Druck bei höherer Temperatur rasch verläuft, kann, zumal wenn er irreversibel ist, im Laufe von Jahrtausenden auch bei erheblich niedriger Temperatur vor sich gehen. Er wird eben schließlich an einem Beharrungszustand anlangen, der den äußeren Bedingungen entspricht, unter denen das Erdöl sich jeweils befindet.

Selbst aber bei einer Tiefenstufe von 30 m (1° Temperaturzunahme auf je 30 m Tiefe) kommt man, abgesehen davon, daß auch erheblich kleinere Stufen als 30 m beobachtet sind, für die in Frage kommenden Schichten leicht in Tiefen hinein, deren Temperatur 100 bis sogar 200° höher ist als die Erdoberfläche. Sinken aber die bitumenführenden Schichten auch nur für vorübergehende Epochen in solche Tiefen hinunter, so wird natürlich der Erdölbildungsprozeß ganz wesentlich beschleunigt und in bezug auf die Produkte modifiziert. Daß durch stattfindende Verwerfungen, durch Erdbeben und andere, auch vulkanische, Einflüsse lokale und vorübergehende Steigerungen des Druckes und der Temperatur verursacht werden und in benachbarten bituminösen Schichten zu Erdölbildung Veranlassung geben können, bedarf keiner näheren Begründung. Vielleicht hängen damit auch die magnetischen Störungen zusammen, die man neuerdings bei Petroleumlagern beobachtet hat, da bekanntlich starke Verwerfungen auch mit magnetischen Störungen in Verbindung zu stehen pflegen.

Ob in diesem Stadium der Zersetzung, der Umwandlung der Fettreste in Kohlenwasserstoffe, noch eine Mitwirkung von Fermenten anzunehmen ist, muß dahingestellt bleiben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist eine solche nicht wahrscheinlich, denn mit Ausnahme der Bildung von Methangas bei den verschiedenartigsten Verwesungsprozessen und des Nachweises der Bildung minimaler Mengen von Styrol aus Zimtsäure (*Oliviero*, *Ripke*) durch die Wirkung der Enzyme von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* sind analoge Prozesse dieser Art kaum bekannt. Man könnte nur noch an die von *Weinland* beobachtete Spaltung der Fettsäuren des

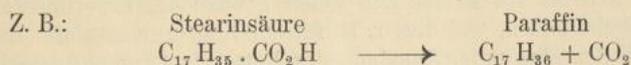
im Brei der Puppen von *Calliphora* enthaltenen Fettes denken, wobei aber allerdings ohne Bakterientätigkeit Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt wird und daneben ein Kohlenwasserstoffrest entstehen soll.

Wenn übrigens, wie in den meisten Fällen, die Umwandlung der Fettreste in Kohlenwasserstoffe in großen Tiefen vor sich geht, so ist eine Mitwirkung von Bakterien auch schon deshalb kaum anzunehmen, weil in 3—6 m Tiefe der Boden gewöhnlich keimfrei ist (*A. Gärtner*, Leitfaden der Hygiene, 4. Aufl., 91). Jedenfalls aber muß die Bildung der leichtflüchtigen Teile — und damit auch der meisten übrigen — der Erdöle in große Tiefen und außer Kommunikation mit der Atmosphäre verlegt werden, denn andernfalls würden die nebenbei stets gebildeten und gleichzeitig sich fast stets auch noch vorfindenden Gase und leichtflüchtigen Öle verschwunden sein müssen. Sie sind aber bekanntermaßen zumeist unter sehr hohem Druck eingeschlossen, kommunizieren also nicht mit der Atmosphäre.

Wenn man sich einen bei nur wenig erhöhter Temperatur vor sich gehenden normalen Abbau der nach dem Wegfaulen der Nichtfettstoffe (Eiweiß, Zellsubstanz) restierenden Fette vorstellt, so führt dieser ohne Schwierigkeit zu den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, die in ihrer Zusammensetzung auf die meist verbreiteten fetten Säuren, die Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, hinweisen. Es mögen dies jene ozokeritartigen Zwischenprodukte sein, welche zuerst *Zaloziecki* und nach ihm auch sehr viele andere Geologen und Chemiker angenommen haben. Aber dabei bleibt der Prozeß nicht stehen. Er führt entweder nach unendlich langer Zeit oder, was naheliegender, durch eintretende Temperatursteigerung zum Zerfall dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, so daß neben leichten Methanölen (Pentan, Hexan etc.) auch Olefine gebildet werden müssen.

Und diese Olefine sind es, aus denen sich, wie gezeigt werden soll, aller Wahrscheinlichkeit nach sowohl Schmieröle als auch die Naphtene bilden. Hiernach kann man sich über die Entstehung der einzelnen wichtigsten Kohlenwasserstoffgruppen der Erdöle etwa folgende Vorstellung machen:

Die Methanhomologen sind, insoweit es sich zunächst um die festen Paraffine handelt, ein direktes Abbauprodukt der Fette bzw. der daraus gebildeten Fettsäuren:



Die flüssigen Methanöle (flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffe) dagegen, welche den Hauptbestandteil der leichtsiedenden Teile der meisten Erdöle ausmachen, sind ein Spaltprodukt jener festen Paraffine, sofern sie nicht schon früher bei erhöhter Temperatur aus einer Vorstufe direkt ausgeschieden worden sind. In besonderen Fällen entstehen, wie unten gezeigt wird, auch noch leichte Paraffinöle aus Olefinen und aus Schmierölen.

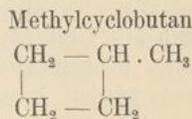
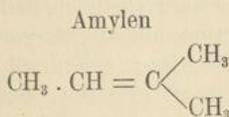
Lehnt man eine derartige Entstehung der leichten Paraffinöle durch Zersetzung von festen Paraffinen und Schmierölen ab, so bleibt als Erklärung nur die Annahme, daß in den Formationen der Erdölbildung Tiere und Pflanzen lebten, deren Fette (bzw. Wachse) besonders reich an niedrigeren Fettsäuren waren, die ihrerseits das Substrat für die Bildung niederer siedender Methanhomologen abgegeben hätten. Eine solche Annahme entbehrt jedoch im Hinblick auf die uns größtenteils wohlbekannte Fauna und Flora jener Perioden der Wahrscheinlichkeit. Oder aber man müßte, gemäß der *Neubergs*chen Hypothese, annehmen, daß die leichtflüchtigen Öle den Eiweißstoffen des Ausgangsmaterials entstammen, wofür allerdings die Tatsache spräche, daß die hydrolytische Spaltung des Eiweiß hauptsächlich zu niedermolekularen Aminosäuren bzw. Fettsäuren führt, die dann auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe geben müßten. Gegen eine solche Ableitung sprechen aber sehr gewichtige Gründe. Einmal spalten diese niedermolekularen Fettsäuren ihre Kohlensäure sehr schwer ab, dann aber müßten, worauf *Marcusson* hinweist, diese Säuren, noch mehr aber die als Zwischenprodukte angenommenen Aminosäuren als in Wasser löslich, bei der in Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Umbildung der organischen Reste ausgelaugt worden sein, ehe sie in Erdöl übergehen konnten. Endlich zeigen gerade diese leichtflüchtigen Fraktionen der Erdöle kein optisches Drehungsvermögen, was bei ihrer Bildung aus Eiweißstoffen doch anzunehmen wäre.

Es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, daß sich die leichtflüchtigen Methankohlenwasserstoffe des Erdöls durch spontane, wahrscheinlich durch Wärme unterstützte Spaltung aus hochmolekularen Abbaukohlenwasserstoffen der Fett- und Wachsreste — oder vielleicht auch schon aus Vorstufen derselben — gebildet haben.

Die Bildung der Olefine erklärt sich aus dem Vorhergehenden, denn wie *Thorpe* und *Young* nachgewiesen haben, entstehen bei der Spaltung hochmolekularer Paraffine neben niedermolekularen flüssigen Paraffinen immer Olefine, $C_{2n}H_{4n+2} = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$. Hochmolekulare Olefine, und durch deren Zerfall auch wieder niedermolekulare, können natürlich auch auf die Anwesenheit von Ölsäure-Glyceriden in dem Urmaterial zurückgeführt werden, da die Ölsäure zunächst zu einem ungesättigten Olefin-kohlenwasserstoff sich abbaut.

Die Naphtene. Über die Entwicklungsweise der Naphtene im Erdöl konnte man sich bis vor kurzer Zeit keine genügende, experimentell begründete Ansicht bilden, wie dies z. B. für die Kohlenwasserstoffe der Methan- und Äthylenreihe unter Annahme der Fette als Ausgangsmaterial des Erdöls ohne weiteres möglich ist. Die Annahme, daß für die Bildung naphtenreicher Öle, wie diejenigen von Baku, Wietze u. a., auch mit Rohmaterial mit schon entsprechenden ringförmig gebundenen Kohlenstoffketten zugrunde liegen könne, hat mangels unserer Kenntnis des Massenvorkommens solcher natürlicher Stoffe niemals Anklang gefunden. Sie muß in der Tat ausgeschaltet werden und wir sind in die Notwendigkeit versetzt, uns die

Bildung von Naphtenen, ausgehend von dem gleichen Rohmaterial wie für die übrigen Kohlenwasserstoffe, also der Fette und Wachse, zu erklären. Hier ist man schon, bald nachdem in dem aus Fetten durch Druckdestillation dargestellten künstlichen Erdöl erhebliche Mengen von Olefinen die mit den Naphtenen isomer sind, aufgefunden wurden, auf den im übrigen nicht fernliegenden Gedanken gekommen, daß sich aus diesen die Naphtene durch Umlagerung gebildet haben. Es ist dann auch gelungen, in diesem „künstlichen Petroleum“ aus Fischtran die Anwesenheit von Naphtenen nachzuweisen. Von besonderer Wichtigkeit war es aber, daß es *Aschan* gelang, den Nachweis des teilweisen Überganges von Amylen in das isomere Methylcyclobutan :



durch Einwirkung von Aluminiumchlorid mit ziemlicher Sicherheit festzustellen und die Bildung auch noch höhersiedender Naphtene dabei wahrscheinlich zu machen. In neuester Zeit konnten wir dann den experimentellen Nachweis führen, daß der Übergang von Olefinen (Amylen, Hexylen) in Naphtene auch ohne den Katalysator Aluminiumchlorid, durch bloßes Erhitzen unter starkem Druck, gelingt.¹⁾

Schon *Heusler* hatte gefunden, daß Öle, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, wie z. B. sächsische Braunkohlenteeröle, auch das Trandruckdestillat durch Behandlung mit Aluminiumchlorid Schmieröle bilden. Indem man dann daneben noch Naphtenbildung nachwies und daß in der Hauptsache die gleichen Resultate schon durch Erhitzen unter Druck erhalten werden, war ein gangbarer Weg auch für die natürliche Genese dieser Kohlenwasserstoffgruppe des Erdöls gegeben. Außer Naphtenen und Schmierölen bilden sich aber bei der Reaktion immer auch noch leichte Methankohlenwasserstoffe (Pentan, Hexane, Heptane etc.), so daß die Bildung der Naphtene aus den Olefinen immer mit der Bildung von leichteren Methanölen und Schmierölen in Verbindung steht. Desgleichen entstehen immer Gase, in der Hauptsache Methangas.

Es konnte aber weiter nachgewiesen werden, daß, wenn man die Schmieröle unter starkem Druck erhitzt, daraus neben noch wasserstoffärmeren Schmierölen ebenfalls leichte Methanöle und Naphtene entstehen, womit ein weiterer indirekter Weg zur Bildung von Naphtenen gegeben ist. Natürliches und künstliches Schmieröl verhalten sich in dieser Beziehung auffallend ähnlich; auch ihre Elementarzusammensetzung (im Durchschnitt rund etwa 87—87.5% Kohlenstoff und 13—12.5% Wasserstoff) steht in Übereinstimmung damit.

¹⁾ Näheres hierüber siehe *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* Bd. 42 (1909), S. 4610, 4613, 4621; Bd. 43 (1910), S. 388, 397, 405.

Die Bildungsweise der Schmieröle ergibt sich ohne weiteres aus dem Vorstehenden. Sie entstehen mit den Naphtenen aus den Olefinen, die ihrerseits ein Produkt der Zersetzung der bituminisierten Fettreste sind. Man hat dabei allerdings wahrscheinlich noch ein Zwischenprodukt anzunehmen, dessen Bildung sich aus dem Bestreben der Olefine, als ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren, ergibt. Mit der Annahme von Polyolefinen gelangt man aber zu einer Körperklasse, von der man weiß, daß sie leicht unter Wasserstoffwanderung in wasserstoffreichere flüchtigere (hier die Methanöle) und in wasserstoffärmere schwerflüchtige Spaltstücke (Schmieröle) zerfallen; daneben bilden sich noch die Naphtene.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich, daß Schmieröle sich auch auf direktem Weg aus den Fetten bilden (*Marcusson*), wie ja auch schon in dem Druckdestillat von Fischtran Schmieröl von uns nachgewiesen werden konnte. Dies ist leicht zu erklären, denn wenn, wie schon weiter oben ausgeführt wurde, Ölsäureglyceride sich zunächst zu hochmolekularen Olefinen abbauen, so können diese auch direkt, also ohne Zersplitterung in leichte Olefine usw., Schmieröle liefern.

Wahrscheinlich ist es, daß bei dem Übergang in Schmieröle Ringbildungen stattfinden, daß die offenkettigen Olefine in gesättigte Polynaphtene und ungesättigte zyklische und polyzyklische Kohlenwasserstoffe, woraus nach neuesten Untersuchungen die Schmieröle bestehen, übergehen. Die Zähflüssigkeit der Öle scheint hauptsächlich durch die letzteren Kohlenwasserstoffe bedingt zu sein.

Die Bildungsweise der in sehr vielen Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, die in einigen Erdölen, z. B. einigen von Kalifornien, von Sumatra und Borneo, auch in einigen galizischen und rumänischen bis zu erheblichen Mengen steigen, ist noch wenig aufgeklärt. Ganz geringe Mengen (Benzol, Toluol und Xylol, Pseudocumol, Mesitylen) sind auch schon in den Überdruckdestillationsprodukten des Trans nachgewiesen worden, und demnach könnten sie unter Umständen ein direktes Umsetzungsprodukt von Fettstoffen sein. Jedenfalls müßte man dabei aber doch schon mit höheren Temperaturen rechnen. Auch wäre noch nachzuweisen, ob nicht eine Bildung im Trandruckdestillat durch lokale Überhitzung an den Heizflächen des Destillationsgefäßes verursacht war. Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen besteht in dem Abbau von Naphtenen, die als großenteils Hexahydrobenzole durch Dehydrierung mittelst oxydierender Einflüsse, auch mittelst Schwefel, zu Benzolhomologen werden können. Auch die teilweise aus ungesättigten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Schmieröle, ebenso die in vielen Erdölen auftretenden Terpene, könnten auf Benzole abgebaut werden. Endlich können auch noch Benzolkohlenwasserstoffe aus Eiweißstoffen durch Abspaltung aus den daraus gebildeten substituierten Fettsäuren entstanden sein. Phenyllessigsäure z. B., welche nach *Salkowski* ein gewöhnliches Fäulnisprodukt ist, spaltet nach unseren Versuchen beim Erhitzen unter Druck

Toluol ab. Auch Ringschließungen nach Art der Bildung des Benzols aus Acetylen sowie direkte Bildung aus harzhaltigem Rohmaterial kommen in Frage; der letztere Vorgang natürlich auch in besonderen Fällen für terpenreiche Erdöle, deren man an verschiedenen Fundstätten nachgewiesen hat.

Daß man die Anwesenheit der in fast allen Erdölen nachweisbaren stickstoffhaltigen Basen auf Fäulnis der Eiweißstoffe des tierischen und pflanzlichen Rohmaterials zurückführt, ist selbstverständlich, denn wenn auch bei der ersten Zersetzungsphase jener Reststoffe die Eiweißstoffe in Form von Fäulnisprodukten der Hauptsache nach verschwinden, so bleiben je nach äußeren Bedingungen trotzdem noch kleine Reste basischer, zu meist pyridinartiger Spaltprodukte zurück, wovon man sich jederzeit durch Auskochen der Rohöle mit Salzsäure, Eindampfen der wässrig-salzsäuren Lösung und Übersättigen des Verdampfungsrückstandes mit Alkalilauge schon durch den charakteristischen Geruch leicht überzeugen kann. Auch der Schwefelgehalt vieler Erdöle dürfte auf Eiweißreste zurückzuführen sein, zum größeren Teil wohl aber auf Ausscheidungen aus gipshaltigem Wasser infolge reduzierend wirkender Mikroorganismen im ersten Zersetzungsstadium.

Daß der Asphalt ein Polymerisations- und Oxydationsprodukt des Erdöls ist, wurde schon oben erwähnt; in manchen Fällen scheint dabei auch Schwefel mitgewirkt zu haben. Die meisten Erdöle sind asphalthaltig.

Die optische Aktivität der Erdöle. Fast alle natürlichen Erdöle ohne Ausnahme, bei sehr genauer Prüfung wohl alle, zeigen optische Aktivität. *Biot* hat zwar schon vor geraumer Zeit ein stark linksdrehendes Erdöl nachgewiesen, indessen muß es bei der von ihm gefundenen abnorm starken Linksdrehung (-15.2 Rot.^o), zumal in einer offenbar leichtflüchtigen Naphta, fraglich erscheinen, ob ein gewöhnliches Erdöl vorlag. Jedenfalls ist die Herkunft dieser Naphta unbekannt und kennt man bis jetzt kein Erdöl von so starker Linksdrehung. Es war aber das Verdienst *Waldens*, in neuerer Zeit auf die Bedeutung des optischen Drehungsvermögens für die Entscheidung der Frage der Abstammung des Erdöls und auf das große Gewicht dieser Tatsache als Beweis für die Richtigkeit der Theorie der Entstehung aus organischen, tierischen und pflanzlichen, Resten hingewiesen zu haben. *Rakusin*, *Zaloziecki* u. a. haben dann eine große Zahl natürlicher Erdöle auf ihr optisches Verhalten geprüft und fast ausnahmslos deren Drehungsvermögen — und zwar Rechtsdrehung — festgestellt.

Wichtiger als die Untersuchung zahlloser Erdöle auf ihr summarisches Drehungsvermögen ist die Feststellung der Höchstaktivität möglichst engbegrenzter Einzelfractionen, um damit der chemischen Natur des optisch-aktiven Bestandteils und damit der Ermittlung des Ursprungs derselben näher zu kommen. In dieser Beziehung kommt *Marcusson* das Verdienst zu, auf den Zusammenhang der optischen Aktivität der Erdöle mit dem in fast allen Fetten der Tier- und Pflanzenwelt enthaltenen Cholesterin hingewiesen und den experimentellen Nachweis geführt zu haben, daß

bei der Destillation cholesterinhaltigen Rohmaterials (Wollfettabfälle) ein mit Erdöl nahe übereinkommendes rechtsdrehendes Destillat erhalten werde.

In der Tat scheint es ziemlich sicher festzustehen, daß die optische Aktivität der Erdöle in der Hauptsache auf die Beimischung einer einzelnen Substanz zurückzuführen sei, denn nach vergleichenden Versuchen über die Siedetemperaturen der optisch-aktiven Erdölfractionen verschiedenster Herkunft bewegen sich die optischen Maxima durchweg auf ein und derselben Höhenlage der Siedegrenzen. Immer enthalten die hochsiedenden Fractionen von ca. 250—290° (12—15 mm Vakuum) die stärkstdrehenden Anteile der Erdöle. Die niedrigsiedenden Fractionen bis 250—300° (1 Atm.) sind wenig oder gar nicht optisch-aktiv und auch die höchstsiedenden Fractionen (über 300° bei 12—15 mm) nehmen an Drehungsvermögen stets wieder ab. Nach unseren Untersuchungen sind dies aber gerade die Siedegrenzen, innerhalb welcher auch das durch langsame Destillation von Cholesterin erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch siedet. Dazu kommt noch weiter, daß uns der Nachweis gelungen ist, daß einzelne Erdöle der Insel Java, welche, wenn sie auch als Ganzes rechtsdrehend sind, in ihren unteren Fractionen noch linksdrehende Teile enthalten und daß diese in ihrem Siedeverhalten mit demjenigen noch unzersetzten (also linksdrehenden) Cholesterins übereinkommen, so daß man den Eindruck hat, daß in diesen Javaölen Erdöle vorliegen, deren Cholesterin teilweise noch als solches oder doch als sehr nahestehendes linksdrehendes Produkt vorhanden sei und daß also erst der andere, allerdings größere, Teil die Umwandlung in rechtsdrehendes Zersetzungsprodukt erfahren habe. Nachdem es uns dann auch noch gelang, einzelne jener linksdrehenden Fractionen von Javaerdölen durch Erhitzen auf 300—360° rechtsdrehend zu machen, welches Verhalten auch das Cholesterin zeigt, spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die optische Aktivität auf das ursprüngliche, in den fetthaltigen Reststoffen enthaltene Cholesterin zurückgeführt werden muß. Die Cholesterine sind nach neueren Untersuchungen eine in tierischen Gebilden als „Cholesterin“, in pflanzlichen als „Phytosterin“, namentlich in deren Fetten — aber auch in vielen anderen Teilen derselben — überaus weitverbreitete Substanz, die in ihrem ganzen chemischen Verhalten sowohl in Form ihrer Derivate als insbesondere auch ihres Drehungsvermögens eine große Beständigkeit besitzen muß, wenn sich die optische Aktivität in den Erdölen trotz des Bestrebens aller optisch-aktiven Stoffe, sich zu deaktivieren, d. h. ihr optisches Drehungsvermögen durch Racemisation oder sonstwie zu verlieren, durch so viele Jahrtausende hindurch bis auf den heutigen Tag erhalten konnte. Nach unseren Versuchen kann man rechtsdrehende Erdölfractionen in der Tat viele Stunden lang auf über 400° erhitzen, ohne daß die optische Aktivität, wenn sie selbstverständlich auch abnimmt, verschwindet. So sprechen denn sehr gewichtige Momente dafür,

daß der optisch-aktive Bestandteil der Erdöle in der Hauptsache aus den Umsetzungsresten besteht, die sich im Laufe der Zeiten aus Cholesterin bzw. Phytosterin unter Wasserabspaltung gebildet haben.

Daß daneben auch noch kleine Mengen optisch-aktiver Teile, die von anderen Stoffen stammen, in dem Erdöl enthalten sein können, ist keineswegs ausgeschlossen, vielmehr wahrscheinlich. *Neuberg* weist mit Recht auf die Spaltprodukte der Eiweißstoffe hin, die als optisch-aktive Fettsäuren sich dem Rohmaterial des Erdöls beigemischt und ihre Aktivität auf diese übertragen haben können. Auch Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen etc. (*Zaloziecki*) kommen in Betracht. Die Tatsache, daß einige Erdöle bei Zerlegung in viele Einzelfraktionen mit steigendem Siedepunkt ein wiederholtes Steigen und Sinken des Drehungsvermögens zeigen, spricht für verschiedene optisch aktive Beimischungen. Immer aber handelt es sich bei den niedriger siedenden Fraktionen, also außerhalb des Bereichs der Siedegrenzen des Cholesterindestillates, nur um sehr schwache Drehungen, also kleine Mengen, die außer dem mutmaßlichen Cholesterinprodukt vorhanden sind.

Endlich noch ein Wort über die Autoaktivierung ursprünglich nicht aktiver Kohlenwasserstoffe. Auf eine solche ist man nämlich unter Voraussetzung der anorganischen, *Mendelejeff-Sabatierschen*, Bildungshypothese angewiesen. Denn, daß sich unter der Annahme von Acetylen und Wasserstoff, die aus Carbiden und Metallen mit Wasser im Erdinnern entstanden sein sollen, als Ausgangsstoffen für das Erdöl direkt keine optisch-aktiven Kohlenwasserstoffe gebildet haben können, ist selbstverständlich. Höchstens könnte man noch an Racemate denken, doch fehlen bis jetzt jedwede experimentellen Stützen dafür, daß aus solchen Racematen sich nachträglich die rechtsdrehenden Antipoden des Erdöls gebildet haben. Wo wären dann die linksdrehenden Komponenten der Racemate geblieben?

Zahlreiche Versuche neuester Zeit, welche bezweckten, durch orientierend wirkende polare physikalische, optische oder magnetische, Einflüsse die spontane Bildung von rechts- oder linksdrehenden Verbindungen zu erzeugen, haben zu keinem positiven Ergebnis geführt. Man kann deshalb, wenn auch die Möglichkeit einer solchen Bildungsweise optischer Einzelantipoden keineswegs in Abrede gestellt werden soll, einstweilen nicht mit gutem Grund behaupten, daß vielleicht durch irgend eine kosmische oder terrestrische einseitige Einwirkung magnetischer oder anderer energetischer Art die optische Aktivität der Erdöle während oder nach ihrer Bildung hervorgerufen worden sei. Aber wenn auch eine solche Annahme zu der Zeit, als man der Meinung war, alle Erdöle seien rechtsdrehend, wenigstens theoretisch zugegeben werden konnte, so mußte auch diese Möglichkeit für die Erdöle in dem Moment ausgeschaltet werden, als man auch linksdrehende Ölfraktionen auffand. Solche aber sind bis jetzt außer in den Ölen aus Java auch in solchen von Borneo und von Argentinien aufgefunden worden, ja es konnte, wie erwähnt, sogar nachgewiesen werden,

daß man solche linksdrehende Fraktionen durch Erhitzen dauernd rechtsdrehend machen kann.

Die Unhaltbarkeit der Annahme einer nachträglichen Aufnahme von optisch-aktiven Teilen aus Bitumen tierischen und pflanzlichen Ursprungs in oberen Schichten durch das aus dem Erdinnern nach oben wandernde Erdöl, was einer Verquickung der anorganischen mit der organischen Theorie gleichkommen würde, ist schon weiter oben dargetan. Alle Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen bis jetzt dafür, daß die dem natürlichen Erdöl beigemischte optisch-aktive Substanz auf die Cholesterine tierischer und die Phytosterine pflanzlicher Rohmaterialien zurückzuführen ist, daß sich aus diesen durch Wasserabspaltung im Lauf der Jahrtausende die rechtsdrehenden Spaltprodukte neben den übrigen den Fett- und Wachsresten entstammenden Kohlenwasserstoffen des Erdöls gebildet haben.

Es liegt in der Natur der Sache, daß es nicht leicht ist, sich von dem Werdeprozeß einer vor tausenden von Jahren entstandenen Substanz, die nur so wenig, ja fast gar keine Merkmale ihres Ursprungs an sich trägt, wie das Erdöl, ein zutreffendes Bild zu machen, und daß man dabei hauptsächlich auf Wahrscheinlichkeitsschlüsse und Wahrscheinlichkeitsbeweise angewiesen ist. Immerhin sind unsere Kenntnisse durch eine Reihe wichtiger Beobachtungen und Experimentaluntersuchungen auf geologischem und auf chemischem Gebiete so erheblich gefördert worden, daß man mit besserer Aussicht auf Erfolg als vor 20 und mehr Jahren an die endgültige Lösung dieser Frage herantreten kann. Gestützt auf wichtige Wahrnehmungen über Ansammlung tierischer und pflanzlicher Reste, über Veränderungen, die diese im Laufe der Zeiten erfahren, läßt sich jetzt eine Theorie über die Genese des Erdöls aufstellen, welche allen an eine solche zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Übereinstimmung mit den tatsächlichen geologischen Verhältnissen und dem experimentellen Verhalten des Ausgangsmaterials in seiner Überführung in Erdöl entspricht. Selbstverständlich dürfen die Bedingungen des Laboratoriumsversuches nicht schablonenhaft auf den natürlichen Vorgang übertragen werden und darf man nicht meinen, daß, wenn z. B. bei der Umwandlung von Fettstoffen in Erdöl, bei der Umwandlung von Olefinen in Naphtene und in Schmieröle usw. Temperaturen von 350—400° und mehr in Anwendung kommen, dann auch in dem natürlichen Umwandlungsprozeß dieselbe Temperatur geherrscht haben müsse. Vielmehr hat man sich zu vergegenwärtigen, daß bei weniger hohen Temperaturen in fast unendlich langer Zeit dieselben Produkte entstehen müssen.

In der Hauptsache haben wir es also nach den obigen Ausführungen in den ersten Anfängen mit einer unter ganz besonders günstigen Bedingungen, wie z. B. im Devon und Tertiär, sich bildenden Massenansammlung tierischer und pflanzlicher Lebewesen zu tun, wobei vor allem marine Mikrofauna und Mikroflora tätig gewesen sind. Doch sind wohl auch brackische Ablagerungen in teilweise oder ganz abgeschnürten Meeresbuchten, ausnahmsweise auch Süßwasserablagerungen mit in Rechnung zu

Seite 5 279

unvollst.

ziehen. Ebenso treten in vielen Fällen zu den Kleinwesen auch größere Organismen, so vor allem solche der Fauna (Fische, Saurier etc.) als Urmaterial hinzu. Diese Massengräber organischen Lebens werden mit Schlamm vermischt und verdeckt, unterliegen in ihrer stickstoffhaltigen bzw. Pflanzensubstanz der Zersetzung durch Fäulnis und Gärung, während alle Dauerstoffe, vor allem die Fett- und Wachsstoffe, erhalten bleiben, sich aber ebenfalls verändern, „Bituminieren“, wobei sie, wie durch *Potonié* und seine Mitarbeiter nachgewiesen ist, stetig an Wasserstoffgehalt zu, an Sauerstoffgehalt abnehmen. Während aber Fäulnis und Gärung in den ersten Stadien der Umsetzung der organischen Reststoffe, namentlich durch Zerstörung der Nichtfettstoffe, noch mitwirken, hört diese Wirkung in den folgenden Stadien der Bildung der speziellen Kohlenwasserstoffe des Erdöls auf. Die bei der Umwandlung der organischen Reststoffe verlaufenden Vorgänge lassen sich nach unserer Kenntnis in die folgenden Thesen zusammenfassen:

I. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwachse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

II. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen. Die Temperatur war zu meist ganz erheblich geringer als die Versuchstemperatur (300—400°).

III. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

IV. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, und also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

V. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbau-Zwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist anzunehmen. Daß auch hierbei noch Fermente mitgewirkt haben, ist unwahrscheinlich.

VI. Der endgültige Übergang dieser Fett-, Wachs- usw. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien; primär: in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben entweder nach Analogie der Druckdestillation oder unter Wärme-Druckwirkung ohne Destillation in gesättigte oder ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe); sekundär: in einer darauf folgenden teilweisen Umlagerung der Primärprodukte in weitere Umsetzungsprodukte (siehe unten).

VII. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischung relativ ganz geringer Mengen einer stark aktiven Ölfraction zurückzuführen, deren Hauptbestandteil wahrscheinlich aus Cholesterinen (inklusive Phytosterinen) entstanden ist. Geringe Beimischungen aktiver Substanzen stammen vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren usw.

Es ist von großem Interesse, zu sehen, wie die Geologie auf eigenen Wegen, selbstverständlich unter Mitberücksichtigung der Ergebnisse chemischer Experimentaluntersuchungen zu Schlußfolgerungen kommt, die in den Hauptpunkten mit denjenigen chemischer Forschung in vollem Einklang stehen. So faßt Höfer den geologischen Werdegang des Erdöls neuestens folgendermaßen zusammen (*Engler-Höfer*, „Das Erdöl“, Bd. II, S. 145):

Das Erdöl kann sowohl animalischen als auch vegetabilischen Ursprungs sein; in den meisten Fällen war das tierische Material maßgebend. Die organischen Reste mußten bald nach ihrer Anhäufung von der Luft abgeschlossen werden, damit keine gewöhnliche Verwesung eintrat, bei welcher sich nur Gase bilden. Das Erdöl bildete sich in allen Zeitaltern der Erdgeschichte, in welchen organisches Leben vorhanden war. Die archaischen, versteinungsleeren Schichten sind erdölfrei. Nur unter gas- und öldichtem — meist tonartigem — Gestein konnte es sich bilden und ansammeln; dabei hat keine ungewöhnlich hohe Temperatur mitgewirkt, wohl aber höherer Druck, ebenso Gärung. Das Öl findet sich teilweise noch auf primärer, teils infolge Wanderung (Migration) durch Risse und Spalten auf sekundärer Lagerstätte. Als solche kommen Gänge und poröses Gestein, dessen Hohlräume mit Öl angefüllt sind, in Betracht. Fast durchweg sind die Erdöllager marinen Ursprungs, und zwar Seichtwasser- oder Küstenbildungen. Erdwachs und Asphalt sind durch teilweises Verdunsten, durch Oxydation und Polymerisation aus dem Erdöl entstanden.

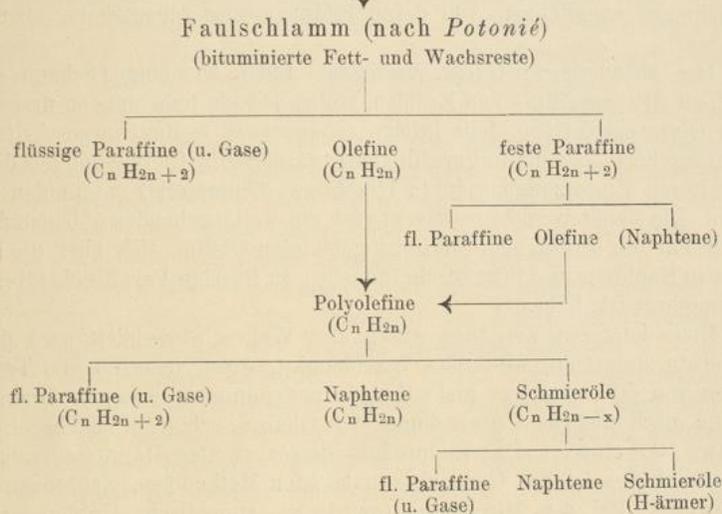
Mit diesen Grundsätzen kann man sich in der Hauptsache einverstanden erklären.

Der Chemiker legt sich aber auch noch die weitere Frage vor, welche Wandlungen kann die angesammelte Substanz tierischer und pflanzlicher Reste unter den von der Geologie festgesetzten Bedingungen erfahren haben, um die so mannigfaltigen Einzelbestandteile des Erdöls, vor allem die flüssigen und festen Paraffinkohlenwasserstoffe, die Naphthene, Schmieröle etc. zu bilden.

Sieht man von den akzessorischen Bestandteilen, wie z. B. Benzolkohlenwasserstoffen, Terpenen, Stickstoffbasen etc., deren Bildungsweise bereits erörtert und erklärt wurde, ab, faßt also nur die Entstehung der Hauptbestandteile näher ins Auge, so kann man sich ein übersichtliches Bild der Entstehungsmetamorphose aus tierischen und pflanzlichen Resten an der Hand des folgenden Schemas machen.

Tier- und Pflanzenreste

(sie faulen und verlieren dabei Eiweiß-, Zellstoffe etc., hinterlassen die Dauerstoffe: Fett- und Wachsreste).



Außerdem kann auch, wie schon erwähnt, ein direkterer Übergang von Fettresten — namentlich ölsäurehaltiger — in bituminiertes Schmieröl stattfinden.

Zur Erklärung obigen Schemas mag zunächst daran erinnert werden, daß wir zwei Haupttypen von Erdöl zu unterscheiden haben, welche durch das pennsylvanische und das Bakuerdöl repräsentiert sind. Das erstere, das pennsylvanische Erdöl, ist durch seinen Gehalt an flüssigen (Methanhomologen) und festen Paraffinkohlenwasserstoffen ausgezeichnet, enthält aber immer auch etwas Schmieröl, ebenso kleine Mengen Naphtene. Man bezeichnet diese Öle als Methanöle oder paraffinische Erdöle. Zu demselben Typus gehört auch das Erdöl von Tegernsee, des Elsaß, von Montechino (Italien) u. a. Das Bakuerdöl, der Repräsentant des anderen Typus, enthält als charakteristische Bestandteile in erheblichen Mengen Naphtene und Schmieröle, doch weist es auch leichtsiedende Paraffinkohlenwasserstoffe (Methanhomologe), auch ganz wenig festes Paraffin, auf. Solche Öle werden als Naphtenöle bezeichnet. Außerdem gibt es nun aber auch sehr zahlreiche, verschiedentlich abgestufte Mischtypen, die aus Mischungen von paraffinischen und Naphtenölen gebildet sind, wozu die meisten galizischen und rumänischen Erdöle gehören. Überhaupt soll mit dem obigen Schema nicht ausgedrückt sein, daß die dabei verzeichneten und aufeinander

folgenden Abbaustadien in scharfer Trennung nacheinander verlaufen; vielmehr hat man dabei mit einem Übergreifen der einzelnen Vorgänge ineinander zu rechnen.

Ausnahmsweise haben wir es dann noch mit Sondertypen zu tun, und das sind Erdöle, die sich durch besonders hohen Gehalt, z. B. an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzolhomologen), Terpenen, Schwefelverbindungen auszeichnen, von deren Bildungsweise schon weiter oben die Rede war.

Der Abbau der Fett- bzw. Wachsreste führt, wie obiges Schema zeigt, zuerst zu den paraffinischen Erdölen, wobei jedoch teils aus den ursprünglichen Ölsäureglyceriden, teils infolge schon etwas weiter vorgeschrittener Zersetzung hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe Olefine und aus diesen die weiteren Umsetzungsprodukte (Naphtene, Schmieröle) entstanden sein können. Die Naphtenerdöle repräsentieren ein weitergehendes Abbaustadium, in welchem die direkt oder indirekt gebildeten Olefine sich über die Polyolefine in Naphtene und Schmieröle, daneben in flüssige Paraffinöle (Methanöle) umgewandelt haben.¹⁾

Diese letzteren Vorgänge waren aller Wahrscheinlichkeit nach durch Temperatursteigerung wesentlich beschleunigt, wobei jedoch keine Temperaturen von 300 oder gar mehr Graden angenommen zu werden brauchen, da eine nachweisliche Umwandlung der Olefine schon in meßbarer Zeit bei etwa 100° einsetzt. Das Endprodukt dieses zweiten Hauptstadiums des Substanzabbaues ist das Gemisch von leichten Methanölen, Naphtenen und Schmierölen. Bei den Mischtypen (galizische, rumänische Erdöle) ist das letztere Stadium nur teilweise verlaufen, es entstehen Öle, welche alle Hauptteile der beiden Öltypen enthalten, und zwar je nach speziellem Zersetzungsstadium mehr von den Ölen des einen oder des anderen Typus. In allen Fällen handelt es sich aber nur um Endprodukte in labilem Sinne, um „Endprodukte“ also, die zurzeit auch noch nicht als definitive anzusehen sind, sondern die nach längerer Zeit, rascher bei Temperatursteigerung, sich weiter verändern müssen, sich also auch heute noch im Zustand langsamer Umsetzung befinden.

Aus diesen Darlegungen folgt auch, daß das Erdöl einer jüngeren geologischen Epoche, wenn es im Lauf der Zeiten nur wenig höherer Temperatur ausgesetzt war, in seinem Umwandlungsprozeß viel weiter vorgeschritten sein, also z. B. schon reichlich Naphtene enthalten kann, als ein viel älteres Erdöl, welches bei niedrigerer Temperatur sich befand.

Es war bislang eine immerhin recht auffallende, indessen noch nicht erklärte Tatsache, daß die an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe reichen Erdöle sowohl relativ wenig Naphtene als auch wenig

¹⁾ Über diese Vorgänge liegt ein wertvoller Beitrag von *Aschan* (Ann. Bd. 324, S. 1 [1902]) vor und hat Verfasser in Gemeinschaft mit den Herren *Routala* und *Halmi* in neuester Zeit eine ausführliche experimentelle Begründung gegeben (siehe Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 42 [1909], S. 4610, 4613, 4620; Bd. 43 [1910], S. 388, 397, 405).

Schmieröle enthalten, während die schmierölrreichen Erdöle im allgemeinen auch naphthenreich sind und vice versa, sowie daß es wohl paraffinreiche Öle ohne Naphtene, aber keine naphthenreichen Öle ohne relativ erhebliche Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe in den leichtest flüchtigen Fraktionen gibt. Zugleich mit den Naphtenen bilden sich eben nach unseren Versuchen stets auch leichte Paraffine; nicht das Umgekehrte findet statt

Wenn ausnahmsweise die Naphtene in schmierölrreichen Erdölen fehlen, so erklärt sich dies einfach dadurch, daß die leichtflüchtigen Naphtene — zugleich natürlich auch die leicht flüchtigen Methanöle — verdampft sind. Fehlen dagegen die Schmieröle in dünnen naphthenreichen Erdölen, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß das ursprüngliche schmierölrreiche Erdöl auf seiner Wanderung (Migration) durch absorbierende Erdschichten das Schmieröl an diese abgegeben hat, gemäß dem Befunde von *David Day*, daß aus einem rohen Erdöl bei seiner Filtration durch Fullererde schwere Ölteile von dieser zurückgehalten werden.

Wenn durch die vorstehenden Auseinandersetzungen und auf Grund experimenteller Nachweise die Richtigkeit des Satzes als bewiesen angesehen werden darf, daß aus ein und demselben Rohmaterial, den Fettresten untergegangener Lebewesen, sich Erdöle der verschiedensten Zusammensetzung bilden können, so soll damit keineswegs gesagt sein, daß nicht auch das Rohmaterial von Einfluß auf das schließlich entstandene Erdöl sein könne. Fettreste, welche z. B. viel Ölsäureglyceride enthalten, wie die Fischfette, werden ein olefinreicheres Protopetroleum liefern, als Fettreste mit viel Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid. Jenes olefinreichere Produkt wird aber ceteris paribus auch zu einem an Naphtenen und Schmierölen reicheren Erdöl führen als das olefinärmere aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, oder auch aus pflanzlichen Wachsestern gesättigter Säuren und Alkohole. Die letzteren müssen bei langsamem Abbau paraffinreichere Erdöle geben und erst bei Zersplitterung der hochmolekularen Paraffine infolge gewaltsamer Reaktion spalten sich neben leichten Methanölen auch Olefine in größerer Menge ab, aus welchen sich dann ebenfalls schwere Öle und Naphtene bilden können.

Zum Schlusse noch ein Wort über die Erdölgase. Diese sind ein fast steter Begleiter der Erdöle, sie stellen also ohne Zweifel ein Nebenprodukt der Erdölbildung dar und sammeln sich, sofern sie nicht entweichen können, mit dem Erdöl in den natürlichen Lagern an, wo sie die Ursache bilden der gewaltigen Drucke, mit denen das Öl beim Anbohren oft in über 100 m hohen Fontänen durch das Bohrloch herausgepreßt wird. Oder sie treten auch ohne Öl allein als Gasquellen aus. Ihrer Zusammensetzung nach bestehen die Gase in der Hauptsache aus Methan (CH_4 ; bis über 90%), welchem meist auch noch höhere Homologe (Aethan, C_2H_6 etc.), auch oft olefinische Gase (Aethylen, C_2H_4), Stickstoff und Kohlensäure, ausnahmsweise etwas Kohlenoxyd und Wasserstoff beigemischt sind.¹⁾ Im

¹⁾ Der oft hohe Gehalt an Stickstoff wird zumeist auf einen Zersetzungsrest der stickstoffhaltigen Substanz des Ausgangsmaterials zurückgeführt; er kann aber auch,

wesentlichen dieselben Gase entstehen auch bei der künstlichen Umwandlung der Fettstoffe in Erdöl, ebenso in den in obigem Schema angenommenen Zwischenreaktionen der Umwandlung von Olefinen in Naphtene und Schmieröle und der letzteren wieder in leichte Methanöle, Naphtene etc. Auch bei diesen Umwandlungen bilden sie sich unter gewaltigem Drucke, so daß also auch darin volle Analogie mit der natürlichen Bildungs-*metamorphose* vorhanden ist. Immer aber hat man sich dabei zu erinnern, daß die natürlichen Vorgänge in Jahrtausenden auch bei wenig gesteigerter Temperatur vor sich gehen, für die man im Laboratorium in kurzer Zeit nur mit höheren Temperaturen von 200—300° und mehr zum Ziel kommt.

wenigstens zum Teil, aus Luft herrühren, deren Sauerstoff durch lange Berührung mit Erdöl von diesem absorbiert wurde. Die vielfach beobachtete Radioaktivität beruht nicht auf Gehalt an Radium, sondern nur auf gelöster Emanation, denn länger gestandene Roherdöle sind nicht mehr radioaktiv. Da die Tone besonders starke Aktivität zeigen (*Elster* und *Geitel*), so liegt die Annahme nahe, daß die Emanation von der Berührung mit diesen oder auch mit anderem radioaktivem Gestein herrührt. Jedenfalls kann dieser Gehalt nicht zuzunehmen profunder vulkanischer Bildung im Erdinnern geltend gemacht werden, denn dabei wäre diese Emanation, so ferne vom Ursprung und nach so langer Zeit, längst nicht mehr vorhanden.

Zwei Vorgesichtliche der Dey-Prozesses

1. Schon Versuche mit Holle gemacht, wobei
engen Hohl CH-abstrahiert werden
Ersuchen & Bohren. Dreyf. 262. 472

2. Contra Herr: Einführung d. Oelle mit
Thon (Füllerd) : haben E. Albrecht & ich
schon 191. - mit Leude von Montechino
gemacht (Separatdruck 2 of am. Chem. Ende)

3. Helium in Naturgasen ! als Beweis für
Emanationstheorien

Separata an:

Mai Garvey

Bach-Senf

Czako

Harperath

Reichert (Quemlin)

Phillips

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien, III., Müngasse 6.



