

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung des Erdöls

Engler, Carl

Karlsruhe, 1908

III. Die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls aus organischen Resten

[urn:nbn:de:bsz:31-277304](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-277304)

genommen werden, sondern vor allem auch die Mikrofauna des Meeres und brakischer Wasser in der Nähe des Meeres, in Buchten und Seen. Der Einwand fehlender tierischer Massenreste ist hinfällig angesichts der gewaltigen Ablagerungen solcher Reste verschiedenster Art wie Foraminiferenschlamm, Korallenstöcke, Radioarienschlamm, Schneckensand, Fischschiefer usw. und der massenhaften marinen Weichtiere, des Planktons u. a., die das Meer beleben, deren sichtbare Reste aber naturgemäß fehlen, die indessen gerade so gut, wie nur unter besonderen Verhältnissen ein relativ kleiner Teil der Flora früherer Epochen zu Steinkohle wurde, auch nur unter besonderen Bedingungen und zum kleinsten Teil der Gesamtfauuna jener Vorzeiten in Bitumen und schließlich in Erdöl übergangen.

Es darf als selbstverständlich gelten, daß die »Fettstoffe« im weitesten Sinn, also feste und flüssige Fette (Öle), Wachse und Fettwaxse, zu der Bitumen- und Erdölbildung heranzuziehen sind und daß zu diesen auch noch andere Dauerstoffe der Pflanzen- und Tierwelt, wie Harze, Balsame usw., worauf besonders Zaloziecki hinweist, ferner nach Neuberg Fettsäuren, die sich aus Proteinstoffen gebildet haben, endlich auch Cholesterine, Gerbsäuren usw. hinzutreten; Hauptsache bleibt: die stickstoffhaltigen Stoffe durch vorausgehende Fäulnis auszuschalten, weil fast immer nur minimale Mengen Stickstoff in den Erdölen enthalten sind und ebenso die Kohlenhydrate (Cellulose, Stärkemehl usw.), weil diese bei der Bituminierung Kohle ausscheiden, die weder im Erdöl enthalten ist, noch auch als fossile Kohlenlager in genetischer Beziehung zu dem Vorkommen des Erdöls in der Natur steht.

III. Die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls aus organischen Resten.

Die Betrachtungen über die Art und Weise, nach welcher die organischen Reste in Erdöl übergehen, können verschieden ausfallen, je nachdem sie von geologischen oder von chemischen Gesichtspunkten aus angestellt werden. Von den geologischen Ableitungen verdienen die Ansichten G. Krämers und später Potoniés besondere Beachtung. Nach letzterem bilden sich aus den Resten (auch Exkrementen) von Wassertieren und -pflanzen die sogenannten Sapropel- oder Faulschlammgesteine.

Das Ganze gibt zunächst »ein naßschlüpfriges, gleitendes, fließendes Material, meist von dunkler Farbe, oft reich an Kohlenstoffverbindungen oder fast nur aus diesen bestehend«. Auf Veranlassung Potoniés habe ich das Ausgangsmaterial solchen Schlammes aus dem Wannsee in geeigneter Weise der Druckdestillation unterworfen und dabei ein petroleumartiges Öl gewinnen können.

Allmählich werden diese Schlammmassen hart und bilden bituminöse Kalke, Mergel, Schiefer, Ölkohlen (Boghead), die an verschiedenen Orten auf erdölähnliche Mineralöle durch trockene Destillation verarbeitet werden. Aus jenen bituminösen Gesteinsablagerungen bildet sich auch das Erdöl.

Diese Darstellung des Werdegangs der Erdölbildung mag im ganzen richtig sein, sie stimmt in der Hauptsache mit unseren früheren Annahmen überein und befriedigt wohl auch in der Hauptsache das geologische Interesse. An den Chemiker treten nun aber weitere Fragen über die inneren Vorgänge der Umwandlung des Ausgangsmaterials in Petroleum heran, deren Beantwortung man von ihm mit Recht erwartet; denn mit der Erklärung des Werdeprozesses als eines »Bituminierungsvorganges« darf er sich nicht zufrieden geben. Was ist aus der Substanz der Pflanzen- und Tierleichen geworden, indem sie in Faulschlamm übergegangen ist, nach welchen chemischen Reaktionen ist die Umwandlung derselben in Erdöl vor sich gegangen? Das ist die Frage, die wir vor allem zu beantworten haben.

Nach den schon weiter oben gemachten Ausführungen bestand die erste Phase des Bituminierungsvorganges in einem Fermentations-, einem Fäulnisprozeß, zufolge dessen die pflanzlichen Zellsubstanzen und die Eiweißstoffe in der Hauptsache, die letzteren wenigstens als solche, verschwanden; nur die Fettstoffe und geringe Mengen anderer Dauerstoffe, darunter möglicherweise auch Fettsäuren aus den Eiweißkörpern, blieben zurück.

Als zweite Phase, die aber teilweise auch schon neben der ersten hergegangen, möchte ich für diejenigen Fettstoffe, welche aus Glyceriden bestehen, die Verseifung der letzteren unter Ausscheidung freier Fettsäuren verstehen, sei es durch die Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder durch beide. Ob auch die Wachse oder andere Ester vor ihrem weiteren Abbau im Bituminierungsprozeß zu freien Säuren oder Alkoholen verseifen,

muß fraglich bleiben und wird von deren chemischer Natur abhängen. Für ihre teilweise große Beständigkeit spricht der Nachweis von Resten derselben in Erdöl durch Krämer.

Was nun als dritte Phase folgt, muß wohl eine Abspaltung von Kohlensäure (aus den Säuren bzw. deren Estern) und von Wasser (aus Alkoholen, Oxysäuren usw.) gewesen sein unter Zurücklassung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemischen oder Zwischenprodukten (Gemische von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Estern), wie solche von vielen Chemikern in gewissen festen und halbfesten Bitumen (Seeschlickbitumen, Erdwachs, Bitumen des Reutlinger Schiefers usw.) erblickt werden. Ob man dabei eine Wirkung von Fermenten oder aber eine unter gewöhnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur mit der Zeit von selbst verlaufende, also Energie erfordernde Reaktion, oder endlich eine durch die gesteigerten Faktoren von Druck und Temperatur verlaufende gewaltsame Reaktion anzunehmen hat, muß dahingestellt bleiben. Als einziges Analogon der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus entsprechenden Säuren durch Fermentwirkung ist bis jetzt, abgesehen von der Entwicklung des Sumpfgases, die Umwandlung von Zimmtsäure in Styrol bekannt; eine Fermentwirkung in diesem Stadium darf deshalb nicht als wahrscheinlich gelten.

Mit dieser im wesentlichen von Krämer und von mir vom chemischen Standpunkte aus stets vertretenen Auffassung über die Abbaustadien der organischen Restsubstanz, hier also im wesentlichen einer erstlichen Abspaltung von Kohlensäure aus den Carboxylgruppen derselben, stehen die neuesten sehr wichtigen Befunde Stremmes und Spätes¹ über die Elementarzusammensetzung verschiedenalteriger bituminösen Gesteine in ganz vortrefflicher Übereinstimmung. Sie finden für Sapropel-(Faulschlamm-) Gesteine — und um diese nur handelt es sich nach Potonié für dieses Zwischenstadium der »Bituminierung« bei der Erdölbildung — die folgenden Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff mit zunehmendem Alter der Schichten:

	% C	% H	H auf C = 100
Quartär	50—57	6—7	12
Tertiär	65	8,5—9	13
Mesozoikum . . .	69,5—76	8,5—12	14
Paläozoikum . . .	75—83	7,5—10	11

¹ Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1842.

Die aus Sumpf- und Landpflanzen entstandenen Humusgesteine, von denen der Torf einer Neubildung, die Braunkohle und die Steinkohle den fossilen Formen entsprechen, zeigen in ihrem Abbau das umgekehrte Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff, wie folgende Zusammenstellung (a. a. O.) zeigt:

	% C	% H	H auf C = 100
Quartär	50—60	5—6	10
Tertiär	60—75	4—6	7,5
Mesozoikum . . .	75—87	4—5	5,5
Paläozoikum . . .	80—95	1,5—6	4

Diese beiden Tabellen von Stremme und Späte sind überaus lehrreich, sie lassen erkennen, daß dem Abbauprozess der das Erdöl bildenden Bitumen, den Sapropel- oder Faulschlammgesteinen, mehr fettartiges Rohmaterial, also Fette, Öle und Wachse, zugrunde liegen müssen, während das Rohmaterial für die Steinkohle usw. die Substanzen der Pflanzenfaser, also Cellulose, Stärkemehl, Zucker, Gummi usw. abgegeben haben. Zuzufolge des Gehalts an Carboxylgruppen (CO_2H) in den ersteren und der Hydroxylgruppen (OH) in den letzteren findet in der Hauptsache dort (Bituminierung der Fettstoffe) Abspaltung von Kohlensäure, hier (»Inkohlung« der Kohlenhydrate) Abspaltung von Wasser statt und nimmt dort der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff mehr und mehr zu bis zur Endbildung eines Kohlenwasserstoff-Restes, während hier der Wasserstoff gegen den Kohlenstoff ganz rapid abnimmt bis zur Endbildung der Kohle, eine Auffassung, die ich von Anfang an (1888) vertreten habe. Schon ein einfacher Vergleich der Elementarformeln eines Fettes (Stearin mit nur 11% Sauerstoff, und eines Kohlenhydrates (Cellulose mit $49\frac{1}{2}\%$ Sauerstoff) läßt diesen großen Unterschied im darauffolgenden Abbau (CO_2 bzw. H_2O -Abspaltung) erkennen.

Daß neben der Kohlensäureabspaltung bei der Bituminierung der Fett- und Wachsreste durch inneroxydierende oder luftoxydierende Einwirkungen je nach den lokalen Verhältnissen auch noch Wasserstoff und Kernkohlenstoff oxydiert werden können, ist selbstverständlich und ebenso, daß ceteris paribus bei dem Abbau der Inkohlung der Kohlenhydrate zu Kohle auch Kohlensäure gebildet wird.

Das Bitumen unserer fossilen Kohlen muß deshalb auch vom chemischen Standpunkt aus betrachtet werden nicht als ein nor-

maler Rest des Pflanzenzellstoffs (Holz usw.) gleich der Kohle selbst, sondern als eine Beimischung, die sich neben der Kohle aus Fett- und Wachsstoffen der Pflanzen oder, je wieder nach lokalen Verhältnissen, aus beigemischtem tierischem Material oder aus beiden gebildet hat.

In ähnlicher Weise dürften viele unserer Bitumen noch Kohlenhydratreste einer Mikroflora enthalten, die aber mit der Zeit durch Fermentation oder Oxydation bei denjenigen verschwunden gewesen sein müssen, welche ohne nennenswerte Ausscheidung von Kohle in Erdöl übergegangen sind. Zur Entscheidung dieser Frage wäre es wichtig, zu untersuchen, ob nicht da oder dort auf primärer Lagerstätte des Erdöls oder in nachweisbarer Verbindung damit kohlenstoffreiche oder kohlige Imprägnationen (keine Kohlenlager!) nachweisbar sind.

Nun folgt die Bildung des flüssigen Erdöls, das vorerst als »Protopetroleum« bezeichnet sein mag, aus den festen und halb-festen hochmolekularen Bitumen. Da es sich dabei um die Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe bzw. eines Gemisches dieser mit noch sauerstoffhaltigen Zwischenprodukten vorhergehender Phasen handelt, muß eine gewaltsame Reaktion angenommen werden. Fermentative Wirkung erscheint ausgeschlossen, denn da dabei sehr leichtflüchtige bis gasförmige Produkte entstehen, die großenteils unter hohem Druck in den natürlichen Erdöllagerstätten eingeschlossen sind und die bei ihrer Bildung mit der Luft nicht kommuniziert haben können, weil sie sonst entweichen sein müßten, so haben wir diesen Vorgang in große Tiefen zu verlegen, in denen nach bisherigen Erfahrungen bakterielle Tätigkeit an sich schon, außerdem aber auch durch dort herrschende hohe Temperatur, durchaus unwahrscheinlich ist.

Bei dieser Bildung des Protopetroleum durch eine gewaltsame Reaktion haben wir uns aber nicht, in pedantischer Übertragung des Laboratoriumsexperiments auf die Natur, eine Druckdestillation gewöhnlicher Art zu denken. Eine solche kann ja wohl verlaufen und wird vielleicht je nach lokalen Verhältnissen da oder dort stattfinden; sie kann aber auch in der Weise vor sich gehen, daß eine kaum merkliche Dislokation, eine Wanderung der Spaltungsprodukte in benachbartes poröses Gestein, oder auch gar keine Ortsveränderung erfolgt, denn wiederholt habe ich durch Versuche bewiesen, daß die Zersetzung von Fettstoffen

oder schon bituminierten organischen Resten (Reutlinger Schiefer) in Petroleum auch ohne eigentliche Destillation möglich ist. Worauf aber Wert gelegt werden muß, das ist, daß wir es in dem Stadium der Bildung des Protopetroleums mit einer gewaltsamen, unter Aufwand von Energie erfolgenden Reaktion zu tun haben; und wiederholt sei auch jetzt wieder betont, daß dabei keineswegs die hohen Temperaturen notwendig vorausgesetzt werden müssen, wie sie bei dem rasch verlaufenden Laboratoriumsexperiment unerlässlich sind, daß vielmehr auch hierbei hohe Temperatur und Zeit sich kompensieren, dieselbe Reaktion also auch fast in unendlich langen Zeitperioden bei wenig gesteigerter Temperatur verlaufen kann. Nicht das gleiche gilt vom Druck, wie vielfach fälschlich angenommen wird, denn verstärkter Druck kann niemals die Temperatur direkt kompensieren, er wirkt vielmehr der Temperatur und also auch der hierbei vorausgesetzten Reaktion entgegen. Wie im Druckrohr beim Laboratoriumsversuch verhindert der Überdruck auch bei dem natürlichen Vorgang nur das Entweichen und die Weiterbildung der bei niederen Temperaturen entstehenden leichtflüchtigen Spaltprodukte und die vollständige Zersetzung z. B. eines Fettes oder Bitumens in dieser Richtung unter starker Verkohlung, und ermöglicht andererseits die Erhitzung des Materials auf diejenige Temperatur, bei welcher die Spaltung in anderer Richtung, in unserem Falle unter Bildung des Protopetroleums, ohne Ausscheidung von Kohle erfolgt.

Welcher Natur müssen nun aber die gebildeten Spaltungsprodukte sein? — Selbst für den Fall, daß das Ausgangsmaterial ein Gemisch hochmolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe wäre, müßten neben gesättigten auch ungesättigte Spaltstücke entstehen, ist ja doch bekannt, wie auch reines Paraffin bei der Druckdestillation unter Bildung großer Mengen niedermolekularer gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe zerfällt; in analoger Weise verhalten sich gesättigte hochmolekulare Fettsäuren.

Schon der Umstand, daß natürliche Erdöle wie das pennsylvanische und andere so große Mengen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe enthalten, daß eine Bildung derselben aus relativ ebenso großen Mengen natürlicher Fette oder Wachse mit entsprechend niedriger Kohlenstoffatomzahl der diese Ester bildenden Fettsäuren nicht angenommen werden kann, macht die Annahme einer Zersplitterung hochmolekularer Verbindungen durch eine

gewaltsame Reaktion und damit die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zur Notwendigkeit.

Es folgt hieraus aber die weitere notwendige Annahme, daß mit den in dem Protopetroleum enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein langsam verlaufender Prozeß der Polymerisation und der gegenseitigen Addition verläuft, zufolge dessen sich wieder hochmolekulare Kohlenwasserstoffe — natürlich nicht die vorher vorhanden gewesenen —, also Schmieröle bilden. Daß diese letzteren je nach den in der Natur lokal vorhandenen äußeren Bedingungen teilweise auch noch direkte Abbauprodukte, sei es der gewaltsamen Reaktion selbst oder des vorausgehenden Abbaustadiums, sein können, soll auch hier wieder ausdrücklich betont sein. — Eine Selbstpolymerisation bzw. Selbstaddition der bei der gewaltsamen Zersetzung (Druckdestillation) von Fettstoffen erhaltenen künstlichen Erdöle habe ich durch die stetige, wenn auch sehr langsame Zunahme ihres spezifischen Gewichts übrigens nachgewiesen und in gleicher Weise an den durch gewaltsame Zersetzung hochmolekularer Teile des Erdöls gebildeten Kohlenwasserstoffgemischen, den Crackingölen, deren spezifisches Gewicht nach ihrer Bildung durchweg zunimmt.

Auch die Elementarzusammensetzung der Schmieröle als ungesättigter Kohlenwasserstoff¹ spricht für die obige Auffassung.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erinnerung daran, daß auch ungesättigte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe oder Säuren durch destruktive Erhitzung unter Bildung gesättigter Spaltstücke, neben ungesättigten, zersetzt werden können, wie ich dies schon vor geraumer Zeit durch Druckdestillation von Ölsäure bzw. Ölsäureglycerid nachgewiesen habe.

Über die Bildungsweise der Naphthene, die in verschiedenen Ölen, wie z. B. dem Erdöl von Baku, besonders reichlich auftreten, haben wir verhältnismäßig noch wenig sichere Anhaltspunkte. Möglich, daß sich Naphthene zum Teil aus Rohmaterial bilden, in welchem hydrierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppen enthalten sind; mehr Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß sie durch Umlagerung aus ungesättigten, z. B. Aethylen-Kohlenwasserstoffen entstanden sind, eine Ansicht, die schon in einer im

¹ Engler und Jezioranski, Ber. d. D. chem. Ges. 28 (1895), S. 2504.

Jahr 1889 erschienenen Arbeit von Engler und Seidner¹ vertreten wird und wofür die Versuche von Aschan der Umwandlung von Amylen in ein Naphthen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid, sowie die in meinem Laboratorium gelungene Überführung von Propylen zum Teil in Trimethylen durch Erhitzen und andere Versuche², sprechen.

IV. Über den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls.

Durch das Studium der optischen Aktivität der Erdöle ist auch die Frage der Ausgangsstoffe in ein neues Licht gerückt worden. Ähnlich wie man z. B. von den natürlichen Fundstätten des Nephrits auf die ursprünglichen Wohnsitze der Völkerschaften, die diesen Stein zu verschiedenen Zwecken mit sich führten, geschlossen hat, so geben auch die Beimischungen, welche die optische Aktivität der Erdöle bedingen, einen Fingerzeig für die Rohmaterialien, denen dieselben entstammen. Gelingt es also, mit Sicherheit festzustellen, welcher Natur und damit Herkunft diese aktiven Beimischungen sind, so ist damit auch die Genesis des Erdöls entschieden.

Abgesehen von Biot³, welcher schon im Jahre 1835 eine »Naphthe« mit auffallend starker Linksdrehung, die aber, wenn sie überhaupt Erdöl war, eine Anomalie darstellt⁴, aufgefunden hatte, war Sotsien (Chem. Zentralblatt, 1898, II, 455) der erste, welcher die Rechtsdrehung von Petroleumölen beobachtete, und man verdankt es der Anregung Waldens, daß diese Verhältnisse von Rakusin, Marcusson u. a. eingehender studiert wurden. Es ergab sich dabei die merkwürdige Tatsache, daß alle aktiven Erdöle das polarisierte Licht nach rechts drehen.

Drei Annahmen sind es vor allem, durch welche dieses merkwürdige einseitige Verhalten der Erdöle sich deuten läßt:

1. Durch Autoaktivierung, wobei man sich denken könnte, daß nach der Zertrümmerung tierischer und pflanzlicher Fette und Wachse bei dem während Jahrtausenden, also fast unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den

¹ Dingl. Polyt. Journ. 271 (1889), S. 16.

² Siehe »Petroleum« II, S. 915. Sonderausgabe S. 23.

³ Mém. de l'Acad. 1835, S. 140.

⁴ »Petroleum« II, 1907, S. 1022. Sonderausgabe S. 41.