

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 37.

Ueber die Petroleumeinschlüsse im Muschelkalk von Roth-Malsch in Baden.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Von Dr. C. Engler und Dr. E. Albrecht.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wies der eine von uns darauf hin, dass sich rechts der Eisenbahn zwischen Karlsruhe-Heidelberg bei Station Roth-Malsch im Lias α der dor-

wohl angenommen werden, dass dieses Öl dem thierischen Fett jener Fauna entstammt.

Da dieses Öl noch niemals untersucht werden konnte, musste es von Interesse sein, wenigstens die Zusammensetzung und wesentlichen Eigenschaften desselben kennen zu lernen und überhaupt seine Natur als reines Erdöl festzustellen. Mit Unterstützung des Herrn Prof. Dr. Futterer in Karlsruhe, der uns auf die speciellen Fundstätten in den



Fig. 1.

tigen Jura-Formation zahlreiche Versteinerungen von Ammoniten (Am. Buchlandi, spiralisimus etc.) und Muscheln (Gryphaea arcuata, besonders auch Rhynchonella) finden, deren Wohnkammern mit hellgelbem bis braunem Öl angefüllt sind. In beistehenden Figuren sind 3 Bruchflächen des Kalksteins mit 2 verschiedenen Gryphaeae in natürlicher Grösse abgebildet. Die Gryphaea Fig. 1 und 2 ist in der Mitte durchgeschlagen und zeigt den Hohlraum; sie war mit dunklem Öl angefüllt, während Gryphaea Fig. 3 ein leichteres und helleres Öl enthielt. Da gerade die in Frage kommenden Schichten des Lias besonders reich an mariner Fauna sind, vegetabilische Reste dagegen nur wenig oder gar nicht beobachtet werden können, so darf

Steinbrüchen aufmerksam machen, und dem wir für seine erfolgreiche Unterstützung im Auffinden der Versteinerungen zu dem grössten Danke verpflichtet sind, gelang es uns, so viel von dem Öl uns zu verschaffen, dass mehrere Analysen und eine noch etwas weiter gehende chemische Untersuchung damit ausgeführt werden konnten. Da es nicht zu verhüten war, dass beim Aufschlagen der Petrefacten kleine Steinsplitterchen dem Öl sich beimischten, immer aber nur kleine Mengen zur Verfügung standen, die eine Filtration nicht ausführen liessen, so wurde das mittels kleiner Pipetten aus den Muscheln herausgenommene Öl in enge Glasröhren getropft, in denen die Steintheilchen sich allmählich vollständig zu Boden setzten. Dicke Öl wurde gut verschlossen mehrere Tage bei 50—60° stehen gelassen.

¹⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. Bd. 33, S. 17.
Ch. 1901.

Die Analysen wurden von 3 verschiedenen Proben ausgeführt. Öl I ist dasjenige, mit dem auch die unten beschriebene Untersuchung vorgenommen wurde; es wurde theilweise in einer der abgebildeten Muscheln und theilweise in einem grossen Ammoniten gefunden. Da es schon einige Zeit in dem aufgeschlagenen Stein der Luft ausgesetzt gewesen war, bevor es in unsern Besitz gelangte, hatte es seine leichten Theile verloren und war etwas eingedickt. Öl II war ein braunes, noch ziemlich dünnflüssiges, aus dem frisch aufgeschlagenen Stein gleich aufgefanges Product, während Öl III, von dem uns leider nur einige Tropfen zur Verfügung standen, ein durchsichtiges, gelbes,

	I	II	III
C	86,65	87,01	86,89 Proc.
H	13,35	13,22	13,18 -

Da wir zu einer etwas eingehenderen Prüfung der Eigenschaften des Öls etwas mehr Material benötigten, wurde das in den verschiedenen Muscheln und Ammoniten zurückgebliebene und an den Steinen noch haftende Öl in reinem Benzol gelöst. Aus den gesammelten Lösungen wurde dann in einer Schale das Benzol wieder abgetrieben, und es standen uns so etwa 10—15 ccm dickflüssiges Product zur Verfügung. Um in diesem die Anwesenheit der charakteristischeren Bestandtheile des Petroleum, so insbesondere Asphalt, Pech und Paraffin, nach-



Fig. 2.

dünnes Öl darstellte, welches sich in einem mit Kalkspatkristallchen besetzten Muschelhohlräum des Kalkes eingeschlossen befand. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	I	II	III	
C	87,22	87,66	87,20	86,59 Proc.
H	12,65	12,33	12,45	12,95 12,92 -
Summe	99,87	99,99	99,65	99,68 99,51 Proc.

Qualitativ konnten in dem Öl Spuren von N und S nachgewiesen werden; seine Hauptbestandtheile sind jedoch nach obigen Analysen die eines Kohlenwasserstoffs, sodass also auch nur äussert wenig O (resp. N und S) vorhanden sein kann.

Diese Resultate zeigen eine auffallende Übereinstimmung mit den Resultaten, welche Markownikoff und Oglobin²⁾ bei der Analyse eines Erdöls aus Baku erhalten haben. Sie fanden:

zuweisen, wandten wir zur Trennung dieser Körper ein Verfahren an, das sich in der Hauptsache an die von Holde³⁾ beschriebenen Methoden anschliesst und auch bei der im hiesigen Laboratorium ausgeführten — demnächst zu veröffentlichten — Untersuchung des bituminösen Reutlinger Schiefers mit Erfolg benutzt worden ist. Zu diesem Behufe wurde das Öl mit bis 50° siedendem Ligroin aufgenommen, die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen gelassen und der sich hierbei absetzende Asphalt auf einem Faltenfilter gesammelt und so lange mit leichtsiedendem Ligroin ausgewaschen, bis dieses klar durchlief. Der Asphalt wurde nun in Benzol gelöst, die Lösung zur Beseitigung der suspensidirten Verunreinigungen filtrirt, das Benzol dann zum grössten Theil abdestillirt und der

²⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. Bd. 16, S. 1874.

³⁾ Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, S. 179 ff.

Rest in einer Schale verjagt, bis der reine Asphalt zurückblieb.

Aus dem Ligroinfiltrat wurde das Ligroin abdestillirt und der Rückstand in Äther gelöst. Die gut gekühlte ätherische Lösung wurde nun mit der gleichen Menge ebenfalls in Kochsalz-Eismischung gekühlten Alkohols versetzt und die sich dadurch ausscheidenden Flocken von klebriger Beschaffenheit auf einem in Kältemischung befindlichen Filter gesammelt und mit einer gleichfalls gekühlten Mischung von Äther und Alkohol im Verh. 1 : 1 ausgewaschen. Aus der gesammelten Äther-Alkoholfülligkeit, welche nach langerem Stehen noch einmal starker Abkühlung ausgesetzt wurde, schied sich nochmals ein

flüssigen Kohlenwasserstoffe des Öls; sie wurden auf dem Wasserbade bis zur gänzlichen Entfernung des Äthers und Alkohols erhitzt und ergaben so ein dunkelbraunes, dickflüssiges Öl vom specifischen Gewicht 0,9453 bei 17° C.

Die untersuchten Öle des Liaskalkes von Roth-Malsch zeigten sonach sowohl nach ihrer Elementarzusammensetzung als auch nach ihren allgemeinen Bestandtheilen recht gute Übereinstimmung mit dem natürlich vorkommenden rohen Erdöl und es besteht sonach kein Zweifel an der Identität mit demselben. Selbst der von Engler und Jesoranski constatirte höhere Kohlenstoff- und geringere Wasserstoffgehalt der dunkeln schweren Öle ist aus der Analyse ersichtlich.



Fig. 3.

pechartiger Körper ab, der wiederum in einer Kältemischung abfiltrirt und mit kalter Äther-Alkoholfülligkeit ausgewaschen wurde.

Die beiden pechartigen Niederschläge, Paraffin und Pech enthaltend, wurden vereinigt und, um ihnen das Paraffin zu entziehen, so oft und so lange mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, bis eine abgegossene Probe des Alkohols bei Abkühlung keine Paraffinausscheidung mehr zeigte. Das ungelöst gebliebene Pech wurde dann in leicht siedendem Ligroin gelöst und die Lösung filtrirt. Nach Verjagen des Ligroins blieb dann das Pech zurück.

Aus den alkoholischen Auszügen schied sich bei einem Stehen das Paraffin als festes gelbgefärbtes Protoparaffin aus. Dasselbe ergab, aus einem kleinen Retortchen destillirt, krystallinisches Pyroparaffin.

In den Äther-Alkoholfiltraten des Pech-Paraffingemisches befanden sich jetzt nur die

Unsere ursprüngliche Annahme, dass dieses Erdöl der Fettrest der Lebewesen sei, die sich in den Wohnkammern der Petrefacten aufgehalten hatten, muss — so verlockend sie anfänglich erschien — wieder aufgegeben werden, und zwar aus den folgenden zwei Gründen: Einmal ist die Menge des Petroleums in einzelnen Kammern so bedeutend, dass das Fett und überhaupt die Gesamtsubstanz des betreffenden Thieres nicht ausgereicht haben würde, um dieselbe bilden zu können. Einzelne Kammern sind fast vollständig mit Petroleum angefüllt. Ausserdem haben wir aber auch wiederholt — wenngleich seltener — andere, zufällig entstandene kleine Hohlräume in dem Liaskalk gefunden, welche ebenfalls Petroleum enthielten.

Wir stellen uns deshalb im vorliegenden Fall die Ansammlung dieses Petroleums so vor, dass es durch starken Druck aus dem umgebenden bituminösen Gestein im Lauf

einer langen Zeit ganz allmählich in die Wohnkammern und in die übrigen Hohlräume des Kalksteins hineingepresst worden ist, und wir glauben, dass hierin auch ein Fingerzeig dafür gegeben ist, wie überhaupt in vielen Fällen die Petroleumlager entstanden sind. Der Sandstein und andere poröse Gesteine der Petroleumlager bilden die Hohlräume, in welche unter dem Druck der Erdschichten aus umgebenden bituminösen Schichten das Petroleum hineingedrückt worden ist, etwa wie aus einem ölichen Niederschlag das Öl in eine darüber oder darunter befindliche poröse Thonplatte hineintritt oder hineingepresst werden kann.

Ueber den Gebrauch einiger Indicatoren bei künstlicher Beleuchtung.

(Mittheilung aus d. chem. Institut d. Landwirthsch. Akad. Bonn-Poppelsdorf.)

Von Dr. A. Kufferath.

Die im Folgenden dargelegten Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, wie sich die zu Ammoniaktitrationen, z. B. zu Kjeldahl-schen Stickstoffbestimmungen, geeigneten Indicatoren: Methylorange, Fluorescein, Cochenille, Corallin, p-Nitrophenol, Alizaringrün B, Resazurin und Luteol bei künstlicher Beleuchtung in Bezug auf ihre Empfindlichkeit verhalten. Als Lichtquellen dienten eine elektrische Glühlampe von 16, eine Auerlampe von 13,5 und eine Fahrrad-Acetylenlampe von 12—12,5 Kerzenstärken.

Die Versuchsanordnung war so getroffen, dass einerseits dreimal je 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure abpipettirt und mit 50 ccm, 100 ccm und 150 ccm destillirtem ausgekochtem Wasser verdünnt, mittels $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titriert, andererseits drei Portionen von $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure mit je 100 ccm destillirtem Wasser und steigenden Mengen von chemisch reinem Chlorammonium, und zwar 0,5, 1,5 und 3,0 g, vermischt, ebenfalls mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge titriert wurden. Die Titrationen wurden in Erlenmeyer-Kolben von 450 ccm Inhalt aus Jenaer Gerätheglas innerhalb der Temperaturgrenzen 15—17,5° C. vorgenommen.

1. Methylorange. Aus einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung wurde der Farbstoff des Handels mit Salzsäure gefällt, abfiltrirt und gut ausgewaschen, darauf in stark verdünntem Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft; 1 g des so gereinigten Productes, in 500 ccm aqua dest. gelöst, lieferte den Indicator. Es hat den Anschein,

als ob der gelblichere Ton des elektrischen Glühlights im Vergleich zu Auer- und Acetylenlicht die Erkennung des Umschlags zu hellgelb etwas erschwere. Rein weisse Unterlage und Vergleich mit einem bei Tageslicht fertig titirten Versuch erwiesen sich bei allen drei Lichtquellen als willkommene Hülfe. Für das Tageslicht fand ich die Zahlen:

$\frac{1}{10}$ N.-SO ₄ H ₂	H ₂ O	NH ₄ Cl	$\frac{1}{10}$ N.-KOH
1. 10 ccm +	50 ccm		= 9,80 ccm
2. 10 - +	100 -		= 9,70 -
3. 10 - +	150 -		= 9,70 -
4. 10 - +	100 -	+ 0,5 g	= 9,80 -
5. 10 - +	100 -	+ 1,5 -	= 9,75 -
6. 10 - +	100 -	+ 3,0 -	= 9,75 -

Mit diesen Zahlen stehen die bei Auer- und Acetylenlichtbeleuchtung gewonnenen im Einklang; die gleiche Versuchsreihe bei Glühlicht ergab für:

1. 9,75—9,80	4. 9,75—9,80
2. 9,60—9,70	5. 9,80—9,85
3. 9,60—9,75	6. 9,75—9,85.

Für sämmtliche Titrationen reichten je zwei Tropfen Farbstofflösung von der oben angegebenen Concentration aus.

2. Fluorescein. Zur Bereitung der Indicatorlösung wurden 0,3 g reines Präparat in 100 ccm Alkohol von 96 Proc. gelöst; zur Titration genügen hiervon 2—3 Tropfen. Nach Vorschrift von Arnold¹⁾ wurde statt Kalilauge Ammoniak in Anwendung gebracht. Der Eintritt der Fluorescenz am Ende der Titration ist vorzüglich erkennbar auf tief schwarzer Unterlage; einer Vergleichsfarbe bedarf es nicht, wohl aber einer gewissen Vorübung des Auges. Bemerkenswerthe Unterschiede zwischen den einzelnen Lichtquellen und dem Tageslicht liessen sich nicht ermitteln. Bei letzterem fand ich:

$\frac{1}{10}$ N.-SO ₄ H ₂	H ₂ O	NH ₄ Cl	$\frac{1}{10}$ N.-NH ₄ OH
1. 10 ccm +	50 ccm		= 10,15—10,20 ccm
2. 10 - +	100 -		= 10,05—10,15 -
3. 10 - +	150 -		= 10,05—10,15 -
4. 10 - +	100 -	+ 0,5 g	= 10,05—10,20 -
5. 10 - +	100 -	+ 1,5 -	= 10,10—10,20 -
6. 10 - +	100 -	+ 3,0 -	= 10,05—10,15 -

Elektrisches Glühlicht gab für die gleichen Titrationen:

1. 10,10—10,20	4. 10,10—10,15
2. 10,10—10,20	5. 10,10—10,15
3. 10,15—10,20	6. 10,15—10,20.

Ganz analoge Ergebnisse lieferten die Versuche bei Auerlicht und Acetylenlicht.

3. Cochenille. Angewandt wurden zu jeder Titration 0,5 ccm Cochenilletinctur des Handels. Die Titrationen wurden auf weisser Unterlage unter Heranziehung einer Vergleichsfarbe vorgenommen. Für Tageslicht fand ich:

¹⁾ Archiv de Pharmacie (3. R.) 24, 785.