

## Mittheilungen.

### 1. C. Engler: Zur Geschichte der Bildung des Erdöls.

(Eingegangen am 19. December.)

Im Februar dieses Jahres ist A. F. Stahl<sup>1)</sup> mit einer Hypothese über die Bildung des Erdöls hervorgetreten, nach welcher die Diatomeen das Rohmaterial bei diesem so viel besprochenen Bildungsprocess abgegeben haben sollten. Durch periodische Hebungen und Senkungen der Ufer, bezw. durch das jedesmalige Zurücktreten des Meeres seien eine Anzahl grösserer und kleinerer Seen vom Meer abgeschnitten worden, in denen alsdann Diatomeen wucherten, während das salzige Wasser sich immer mehr concentrirte. Bei Zufuhr von Wasser durch Regengüsse aus dem Inundationsgebiet der Umgebung lösten sich die theilweise ausgeschiedenen Salze wieder auf und die Diatomeen durchsetzten den frisch hinzugekommenen Schlamm, bis sich so im Lauf von Jahrtausenden die ursprünglichen Seen füllten und mit dem Sand der Umgebung ausglich. Durch erneutes Senken und Heben der Ufer wiederholte sich dieser Process und bildeten sich die Bitumenablagerungen, welche dann mit ihren Diatomeenresten das Rohmaterial für das Erdöl abgaben.

Denselben Gedanken, die Bildung des Erdöls aus Diatomeen, greifen neuerdings G. Krämer und A. Spilker<sup>2)</sup> auf und versuchen es, ihn durch Gründe chemischer Art zu stützen. Sie untersuchten den sogenannten Seeschlick, das Sediment eines abgelassenen mit einer Torfschicht überdeckten ehemaligen Sees der Uckermark, und weisen darin ein wachsartiges Bitumen nach<sup>3)</sup>, das sie als die Reste der Lebensthätigkeit von Diatomeen betrachten, die in dem See vor Zeiten gewuchert haben, und deren kieselige Schalenreste ebenfalls nachgewiesen wurden. Zum Unterschied von Stahl nehmen Krämer und Spilker Bildung von Seen durch Gebirgswasser, also unab-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1899, 144.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2940.

<sup>3)</sup> Das Vorkommen solcher wachsartigen Substanzen im Torf ist schon wiederholt beobachtet worden, so von Guignet (Compt. rend. 91, 888) bei Extraction des Torfes aus dem Thal der Somme mit Benzol und mit Alkohol von 90 pCt., von de Molon und Durin (ibid. 92, 139) die durch Extraction des Torfes aus dem Aven-Thale (Finistère) mit Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Benzol nicht weniger als 17—18 pCt. eines bei 50° schmelzenden Waxes erhielten; von Wiegmann (Senft, »Torf- und Limonitbildungen«, S. 133), in dem Torf von Hagenbruch 6.2 pCt. Wachs und 4.2 pCt. harzartige Substanz, de Molon auch in einem holländischen Torf u. s. w.

hängig vom Meer, an, in denen die Diatomeen wucherten, um von Zeit zu Zeit durch Gebirgsschlamm überdeckt zu werden, während der unten abgelagerte Sandboden den Schwamm für das später aus dem Diatomeenfett gebildete Erdöl abgab.

Als ich vor etwa 10 Jahren mit einer neuen Auffassung über die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls hervortrat, hatten eingehende geologische Forschungen ergeben, dass die damals noch meist angenommene Ansicht von Mendelejeff, nach welcher das Erdöl durch Einwirkung von Wasser auf die Metallcarbide des heissen Erdinnern sich gebildet habe, nicht haltbar sei, dass vielmehr durchschlagende Gründe, welche besonders von Höfer überzeugend zur Geltung gebracht wurden, für die Entstehung aus marinem Leben, ganz besonders aus mariner Fauna, sprächen. Die Geologie verlangte von der Chemie Aufschluss darüber, wie sich aus thierisch-organischer Substanz Erdöl bilden könne, wobei eine Hauptschwierigkeit die Frage bildete, wie es möglich sei, dass aus der stickstoffreichen thierischen Substanz, etwa durch einen Destillations- oder analogen Verwandlungs-Process, das fast völlig oder ganz stickstofffreie Erdöl entstehen könne.

Beobachtungen Gregory's und Wetherill's über das Leichenwachs (Adiprocize), der Nachweis insbesondere seiner Bildung aus thierischem Fett und der ganz ungewöhnlichen Beständigkeit dieser Fettsubstanz durch Auffinden derselben in fossilen, vor Tausenden von Jahren begrabenen Knochen führten zu der bekannten, von mir vertretenen Ansicht<sup>1)</sup>, dass die auf irgend eine Weise angesammelte organische Substanz mariner Fauna nach ihrem Absterben, entsprechend ihren beiden Hauptbestandtheilen, sich in zwei von einander getrennten Stadien zersetzt haben müsse, wobei die stickstoffhaltige Substanz rasch der Zersetzung unterlegen, die stickstofffreie Substanz aber, das Fett, zurückgeblieben sei. Indem das Fett zunächst mit Wasser verseift und in eine leichenwachsähnliche Substanz übergang, sei es schliesslich durch Druck und Wärme oder vielleicht durch Druck allein in Erdöl übergegangen. Zaloziecki und nach ihm Andere sind dabei wiederholt für die Ansicht eingetreten, dass das Erdwachs das Zwischenproduct zwischen Fett und Petroleum sei und dass alle Fettsubstanz, ehe sie Petroleum bildete, in Erdwachs übergegangen sein müsse, während ich diese Frage, bis stringentere Beweise vorlägen, dahingestellt sein lassen wollte. Nachzuweisen, dass das Erdwachs bei der Destillation Erdöl liefere, hielt man allerseits für überflüssig, weil allgemein bekannt ist, dass man dasselbe früher durch Destillation im Grossen auf Erdöl und Paraffin verarbeitete. M. Albrecht giebt 25 pCt. Pe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1716; 22, 592. Chem. Ind. 1895, 1 u. s. w.

troleum, 21 pCt. Schmieröl und 36 pCt. Paraffin als Ausbeute an, und da nach Thorpe und Young das Paraffin durch Druckdestillation in flüssige Kohlenwasserstoffe gespalten wird, so musste natürlich auch Destillation unter Druck ein erdölreicheres und paraffinärmeres Product ergeben.

Durch Destillation von Fischthran, von Oelsäure und Stearinsäure sowie der synthetisch dargestellten Glyceride der Letzteren unter Druck zeigte ich die Ueberführbarkeit dieser Fettsubstanzen in Erdöl<sup>1)</sup>, und später habe ich ausdrücklich mitgetheilt<sup>2)</sup>, um weitere unnöthige Versuche, die damals von verschiedenen Seiten gemacht worden waren, zu verhüten, dass wir im hiesigen Laboratorium bereits alle möglichen Sorten thierischer und pflanzlicher Fette und Oele in Petroleum umgewandelt hätten. Nachdem wir die Ueberführbarkeit der Fettsäuren und ihrer Glyceride durch Druckdestillation in Petroleum nachgewiesen hatten, erschienen in der That weitere Entdeckungen dieser Art durch Ueberführung thierischer oder pflanzlicher Fettsubstanzen in Erdöl Zeitvergeudung.

Krämer und Spilker heben als die wichtigeren feststehenden Resultate ihrer Untersuchung des Seeschlickbitumens die Ueberführbarkeit desselben durch Druckdestillation in Petroleum und die Bildung methanreicher Gase dabei hervor. Der experimentelle Nachweis wird allerdings in der Hauptsache nicht mit dem Seeschlickbitumen, sondern mit dem Erdwachs geführt, welches sie entsprechend der von Zaloziecki u. A. vertretenen Ansicht als Zwischensubstanz zwischen Diatomeenfett und Erdöl ansehen.

Was nun aber das erstere dieser beiden Resultate anlangt, den Nachweis der Ueberführbarkeit des Seeschlickbitumens in Petroleum, so ist derselbe durch die entsprechenden Versuche mit Erdwachs zwar nicht als erledigt anzusehen, indessen zweifle ich nicht bloss nicht an jener Ueberführbarkeit, sondern halte sie für ebenso selbstverständlich wie die Ueberführbarkeit des Carnaubawachses und des Japanwachses, wäre es doch geradezu ein Wunder zu nennen, wenn Diatomeenfett, welches (nach gütiger privater Mittheilung des Herrn Geh. Rath Pfitzer) die Eigenschaften eines gewöhnlichen fetten Pflanzenöls besitzt, oder das daraus gebildete Leichenwachs, ebenso Carnaub- und Japan-Wachs als Ester beziehungsweise Glyceride von höheren Fettsäuren, überhaupt jeder thierische oder pflanzliche Fettrest nicht in Erdöl übergeführt werden könnten, da alle höheren Fettsäuren und ihre Glyceride, alle Pflanzen- und Thier-Fette so leicht Petroleum bilden. Dabei ist es auch ganz selbstverständlich, dass alle diese Substanzen bei Destillation unter gleichen Druck- und Temperatur-Verhältnissen innerhalb der von Krämer und Spilker bei

<sup>1)</sup> Siehe a. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2358.

ihren Vergleichsversuchen eingehaltenen Grenzen ungefähr die gleichen Producte liefern. Wenn also das Japanwachs, welches im Wesentlichen Palmitinsäure-Glycerid ist, herangezogen wird, um aus einer gewissen Uebereinstimmung seines Druckdestillates mit dem des Ozokerits die Abstammung nicht bloss dieses Letzteren, sondern auch noch des Seeschlickbitumens und des natürlichen Erdöls von Pflanzensubstanz abzuleiten, so liegt hier doch eine ziemlich weitgehende Willkürlichkeit der Schlussfolgerung vor, denn wenn, wie dies nach der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung selbstverständlich ist, zum Ueberfluss auch noch von uns und von amerikanischen Chemikern experimentell bestätigt wurde, dass alle Pflanzen- und Thier-Fette in der Hauptsache gleiche Druckdestillate liefern, so kann man natürlich ganz mit dem gleichen Recht aus der Uebereinstimmung der Druckdestillate des Thrans und des Ozokerits die Abstammung des Ozokerits aus Thierfett ableiten, wie dies thatsächlich schon vielfach geschehen ist. Die Versuche von Krämer und Spilker sind also zwar zweifellos richtig, besitzen aber keine Beweiskraft.

Ein nur oberflächlicher Vergleich zeigt in der That, dass die Druckdestillate des Thrans und diejenigen des Ozokerits — ebenso wie die der anderen, thierischen und pflanzlichen Fettsubstanzen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen; zumal wenn man in Rücksicht zieht, dass mit verschiedenen Apparaten und von verschiedenen Experimentatoren gearbeitet wurde.

Das aus dem Thran-Druckdestillat dargestellte Petroleum vom Sdp. 140—300° zeigte nach früherer Bestimmung das spec. Gewicht 0.8025, das aus Ozokerit vom Sdp. 130—290°, also etwas niedriger siedend, 0.790. Ein neuerdings aus Thran-Druckdestillat hergestelltes Petroleum der Fraction 130—290° ergab das spec. Gewicht 0.7919, also fast völlige Uebereinstimmung. Dass das spec. Gewicht des rohen Druckdestillates früher von uns zu 0.8105 gefunden wurde, während das Druckdestillat des Erdwachses nur 0.760 zeigt, erklärt sich wohl dadurch, dass jenes im grossen Maassstabe durch die Güte des Herrn Fabrikdirectors Dr. Krey dargestellte Druckdestillat nur zwei Mal destillirt war, also noch unzersetztes Thranfett enthielt, ausserdem aber auch noch dadurch, dass bei der Destillation im Grossen nicht genügend gekühlt worden war, sodass thatsächlich leichte Theile verloren gingen, worauf es bei diesen Versuchen auch weniger ankam.

Auch in der beiderseitigen Ausbeute zeigt sich eine gewisse Uebereinstimmung. Ozokerit ergab nach Krämer und Spilker rund 72 pCt. flüssiges Druckdestillat, der Thran, im Grossen destillirt, ca. 60 pCt., ein Resultat, das sich unter Anrechnung von ca. 10 pCt. Sauerstoffgehalt des Thrans auf ungefähr 70 pCt. Ausbeute erhöht.

Je nach Art der Arbeit müssen diese Ausbeutezahlen selbstverständlich aber sehr verschieden ausfallen.

Ferner hat Seidner gefunden, dass beim Säuern des Druckthranpetroleums (Sdp. 140—300°) 12.5 pCt., in einem anderen Falle allerdings über 20 pCt. an Schwefelsäure abgegeben wurden, während Krämer und Spilker einmal 13, das andere Mal 19 pCt. fanden, immerhin soviel Uebereinstimmung, als unter den verschiedenen Versuchsbedingungen nur erwartet werden kann.

Da ich es s. Z. für überflüssig hielt, nachdem der Allgemeincharakter festgestellt und die Componenten des Druckdestillates vom Pentan bis zum Nonan nachgewiesen waren, auch noch eine Pauschalanalyse des künstlichen Petroleums selbst auszuführen, hat jetzt, um auch hierüber einen Vergleich anstellen zu können, Hr. Dr. Frankenstein nachträglich noch solche Analysen auf meine Veranlassung vorgenommen. Das Petroleum, Fraction 130—290°, aus Thrandruckdestillat ergab:

	ungereinigt	gereinigt	
Kohlenstoff . . . . .	84.81 pCt.	83.83 pCt.	84.21 pCt.
Wasserstoff . . . . .	14.75 »	15.47 »	15.16 »
	aus Erdwachs	von Tegernsee	
Kohlenstoff . . . . .	84.70 pCt.	84.54 pCt.	84.44 pCt.
Wasserstoff . . . . .	15.35 »	15.10 »	15.08 »

Aus der Uebereinstimmung der Druckdestillate lässt sich sonach zu Gunsten weder der Abstammung des Erdöls aus thierischem noch auch aus Diatomeen-Fett irgend etwas geltend machen<sup>1)</sup>. Dass der Nachweis gemeinschaftlicher Abstammung des Seeschlickbitumens und des Ozokerits unzulänglich ist, geben die genannten Forscher selbst zu. Die Führung dieses Nachweises wird überhaupt, wenn nicht gewisse Begleiterscheinungen zu Hülfe kommen, stets unzureichend bleiben, insolange von dem Seeschlickbitumen 90 pCt., vom Erdwachs nur 10 pCt. verseifbar sind, zumal da eben die Identität der Druck-

<sup>1)</sup> Ich habe in diesen Tagen auch noch Bienenwachs der Druckdestillation unterworfen lassen, und obgleich die Zersetzung eine öftere Destillation erforderte, als beim Fischthran und anderen Glyceriden, so resultirte schliesslich doch ein Petroleum von äusserlich denselben Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Rohdestillats betrug 0.799. Bei der Destillation ergab sich:

bis 70° . . . . .	2.0 pCt.
70—130° . . . . .	7.3 »
130—290° . . . . .	44.0 »
Rückstand (fest) . . . . .	46.7 »

Der Rückstand lässt sich durch weitere Destillationen in noch mehr flüssige Producte spalten. Fraction 130—290° verhält sich vollständig wie Petroleum. Ich exemplificire hieraus nicht auf Petroleum.

destillate, selbst wenn sie, woran ich garnicht zweifle, noch wird nachgewiesen werden, nichts beweist. Gleiches gilt von der Identität gewisser abnormer Erdwachsarten, z. B. des Marmorwachses, mit Producten des Seeschlickbitumens, da ganz ähnliche Producte auch aus Bitumen notorisch animalischen Ursprungs erhalten werden.

Sehr wenig überzeugend wirkt gewiss auf jeden Unbefangenen der Vergleich der Zusammensetzung des Deckgebirges verschiedener Petroleum-Vorkommen mit der Seeschlickasche. Wenn man dabei die ungewöhnlich grossen Differenzen der Zusammensetzung erblickt und ferner in Rücksicht zieht, dass es sich der ganzen Sachlage nach beim »Petroleumschlamm« fast nur um angewehrte Staub- und Sand-Massen oder um angeschwemmten Gebirgsschlamm handeln kann, dessen massenhafte Einlagerung ja auch Krämer und Spilker annehmen, so wird man sich schwer entschliessen, aus den gegebenen Analysen irgend einen Zusammenhang zwischen unorganischen Diatomeen-Resten des Seeschlicks und des Petroleumschlammes construiren zu wollen, könnte ja doch dieser Schlamm selbst in günstigem Falle die Kieselsäure der Diatomeenschalen nur in 10- oder 100-facher, oder noch grösserer Verdünnung enthalten, wenn derselbe überhaupt nicht vielleicht ganz anderen Schichten entstammt, als denen, in welchen das Petroleum sich ursprünglich gebildet hat. Selbst bei besserer Uebereinstimmung der Zusammensetzung hätte ein solcher Vergleich für die vorliegende Frage keinen Werth.

Was von Krämer und Spilker zur Frage der Bildung der verschiedenen Arten des natürlichen Petroleums geäussert wird, dass die an Paraffin-Kohlenwasserstoffen reichen Erdöle bei geringerem Druck und niederer Temperatur, die Naphta- und Schmieröl-reichen bei starkem Druck und höherer Temperatur entstehen, bestätigt lediglich, was schon von verschiedenen Seiten in ganz gleicher Weise ausgesprochen worden ist<sup>1)</sup>. Ebenso glaube ich, dass die Frage der Bildung der Schmieröle durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten und die daraus abgeleiteten Ansichten über die Selbstpolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>2)</sup> eine ausreichende Aufklärung erfahren hat. Die Isolirung einer Einzelsubstanz, welche die Eigenschaft der Selbstpolymerisation besitzt, würde gewiss eine recht werthvolle Bestätigung der von mir aufgestellten und durch Versuche geprüften Auffassung sein; aber auch ohne dies kann es schon jetzt als feststehend angesehen werden, dass sich die Schmieröle durch Selbstpolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe des »Protopetroleums« gebildet haben. G. Krämer's Darstellung des Dimethyldicumylmethans aus Allylkohol, die Selbstpolymerisation

<sup>1)</sup> Engler, Chem. Ind. 1895, 34, u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2358.

des Cyclopentadiens, des Isoprens, des Dimethylhexadiens, des Styrols und vieler anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe bilden dafür genügende Stützpunkte.

Bei dem Haupteinwurf, der gegen die Bildung des Erdöls aus mariner Fauna erhoben wurde, dass man sich die erforderlichen Massensammlungen nicht erklären könne, kann ich es nicht umgehen, auch noch über diese Frage meine Ansicht zu äussern. Es geschieht dies nur mit Widerwillen, denn darüber kann eigentlich nur der mit vollen geologischen Kenntnissen ausgerüstete Fachmann sich eine maassgebende Meinung bilden und der Chemiker geräth in die Gefahr, sich in phantastischen Bildern der Schöpfungsgeschichte zu verlieren. Ich werde mich deshalb in der Hauptsache auch nur an die Ansichten bewährter Fachgeologen anschliessen.

Massengräber von Thierleichen können sich in säcularer Wiederholung dadurch bilden, dass durch abwechselndes Heben und Senken der Ufer ganze Buchten zeitweise vom Meer abgeschnitten und zu allmählicher Entwicklung einer specifischen Fauna durch Veränderung des Salzgehaltes des Wassers gezwungen werden, worauf beim plötzlichen Wiedereintritt des Seewassers das gesammte Leben getödtet wird. Prozesse dieser Art, Tödtung durch Salzwasser, nimmt bekanntlich Oehsenius an, und auch Andrussow vertritt eine ähnliche Auffassung. Auch durch Ueberproduction an thierischem Leben bei Zurücktreten der Aassfresser können in einzelnen Buchten und Binnenmeeren Ansammlungen von Thierleichen entstehen (Sickenberger), ebenso durch Verwässerung des Salzwassers durch hinzutretendes süsses Wasser, worauf Johnes in einzelnen Fällen ein Massensterben mariner Fauna zurückführt. Auch durch Krankheiten, Erdbeben oder submarine vulcanische Thätigkeit können Massentödtungen herbeigeführt werden, vor Allem aber dürften die Meeresströmungen zur Folge haben, dass an einzelnen ruhigen Stellen des Meeres — in Buchten, durch vorgelagerte Inseln oder Landzungen, vielleicht auch durch unterseeische Gebirgszüge geschützten Stellen — sich Ablagerungen bilden. Dabei kommt vielleicht weniger die Makrofauna als die Mikrofauna in Betracht, welche vorzugsweise den pelagischen Theil des Meeres belebt und sich in seinen Sedimenten markirt. Weist doch der Globigerinenschlamm, welcher den Meeresgrund fast des ganzen Atlantischen Oceans und der benachbarten Meerestheile bildet, durchschnittlich 55 pCt. kalkiger Foraminiferen neben anderen feinen Organismenresten ebenfalls kalkiger, auch kieseliger (1.64 pCt.) Natur auf, während der Radiolarienschlamm 54.4 pCt. kieseliger Organismen, vorwiegend aus Radiolarienschalen bestehend, und noch über 3 pCt. Foraminiferen enthält. Der den indischen Ocean und die tiefsten Stellen noch anderer Meere erfüllende rothe Thon, der in Folge grösseren Gehalts an organischer

Substanz oft bläulich wird, im Uebrigen aber am ärmsten an Organismen ist, weist immer noch über 5 pCt. Foraminifereureste und etwa  $2\frac{1}{2}$  pCt. kieselige Organismen auf, und selbst die Diatomeenerde, die besonders den Boden des südlichen Polarmeers, auch Theile des nördlichen bedeckt, enthält neben 41 pCt. kieseliger Reste rund 20 pCt. Foraminiferen.

Eine ganz besondere Bedeutung aber für die Bildung von Bitumen muss dem Plankton beigelegt werden, welches im Meerwasser suspendirt und in theils schon mit blossem Auge sichtbaren, theils mikroskopischen Organismen in ungeheuren Schwärmen die Oeane durchsetzt. Es enthält grossentheils niedere thierische Gebilde, auch Diatomeen, unter den Ersteren aber vorwiegend Weichthiere und solche mit nichtkieseligem oder nichtkalkigem Panzer, dazu massenhaft Larven, Organismen, die sonach grossentheils ohne Hinterlassung von Resten, mit Ausnahme vorerst des Fettes sich zersetzen können. Dieses Plankton wird von Wind und Wellen, von Meeresströmungen getrieben und muss sich an günstigen Stellen des Meeres, die sich später gleich unserem jetzigen Festlande zu Continenten erheben, niederschlagen. Hat doch die Tiefseeforschung auch einzelne Massengräber von Haifischen und von Walen in Gestalt massenhafter Ansammlungen von Haifischzähnen und Walfischknochen ergeben und lagert sich doch vor unseren Augen in jedem See und jedem Fluss feinsten, kaum fühlbarer Thonschlamm bis herunter zum Sand, oft sogar Goldsand, an besonders günstigen Stellen ab.

Nicht genügend gewürdigt wurden auch die Beobachtungen von Gumbel und von Radziscewski, von welchen der Erstere Fetttheilchen im Tiefseeschlamm, der Letztere Fetthäutchen bei der Gährung des Meeresschlammes aus dem Rothen Meer wahrnahm.

Von hohem Interesse für die Frage der Ansammlung von Bitumen aus mariner Fauna sind aber vor Allem die Beobachtungen, welche Andrussow<sup>1)</sup> gelegentlich seiner Tiefseeforschungen im Schwarzen Meer und Caspischen Meer, sowie an der Küste des Letzteren gemacht hat, und worüber auch von O. Lang<sup>2)</sup> sehr zutreffende Bemerkungen vorliegen.

Der Adschidarja, eine Meeresbucht von 15500 qkm Fläche, also etwa so gross wie Sachsen, steht durch einen 5 km langen, 100—500 m breiten Kanal (Karabugas) mit dem Kaspischen Meer in Verbindung. In Folge fortwährender Niveau-Differenz ergiesst sich ein fortwährender Strom mit einer Geschwindigkeit bis gegen 64 m pro Minute aus dem Kaspischen Meer jahraus jahrein in die grosse Bucht, wodurch ununterbrochen Massen von Plankton dem Adschidarja-Becken

<sup>1)</sup> Petermann's Mittheilungen 1897, 25.

<sup>2)</sup> Naturwissenschaftl. Wochenschr. 8.

zugeführt werden. Da aber das Wasser des Beckens  $17^{\circ}$  B., das des Kaspischen Meeres nur  $\frac{1}{2}$ — $1^{\circ}$  B. aufweist, werden selbstverständlich alle lebenden Organismen in dem Wasser der Bucht getödtet und lagern sich ab, und bei dem Umstande, dass das leichte brackische Wasser des Kaspischen Meeres sich zunächst auf der schweren Salzwasserschicht ausbreitet, erklärt sich auch die Ablagerung auf weite Strecken. Gewaltige Steppenwinde, durch welche in jenen Gegenden grosse Staubmassen, auf weite Entfernungen verfrachtet werden, führen der Bucht aus der wüstenartigen Umgebung feinen Staub und Sand zu und dürften mit der Zeit das ganze Becken damit anfüllen. Wenn auch der fernere Umstand, dass alljährlich mehrmals, zur betreffenden Laichzeit, Unmassen von Fischen durch den Karabugas-Canal eindringen und in der Bucht zu Grunde gehen und begraben werden, für die sich bildende bituminöse Schicht nicht herangezogen zu werden braucht, so bildet derselbe als Begleiterscheinung im Hinblick auf den häufigen Nachweis der Reste von Hochseefischen im Zusammenhang mit Bitumen und Petroleum einen wichtigen Fingerzeig. Auch Muschelreste finden sich in massenhaften Anhäufungen am Adschidarja vor.

Auf einen zweiten bemerkenswerthen Fall macht ebenfalls Andrussow aufmerksam. Bei der russischen Tiefseeexpedition bemerkte derselbe, dass die tiefsten, von keiner Strömung gestörten Wasserschichten des schwarzen Meeres dermaassen reich an Schwefelwasserstoff sind, dass alle Lebewesen, die in deren Bereich kommen, den Tod finden, Stellen, die deshalb »azoische« genannt werden. Die hier niedersinkenden Cadaver werden den sonst vorhandenen Ausfressern entzogen und müssen sich also auf dem Meeresgrund mit anderem Schlamm ansammeln, wodurch zu Bitumenbildung aus grossen und kleinen Lebewesen Veranlassung gegeben ist. Selbst Bacterien, deren Anwesenheit zur Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz erforderlich ist, sind in dem Schlamm nachgewiesen worden.

Ausserdem nimmt Andrussow für das Schwarze Meer gegenüber dem Mittelländischen ein ähuliches Verhältniss wie zwischen Adschidarja und Kaspisee an: fortwährende Zuführung von Plankton und anderen Organismen aus dem Mittelländischen in das Schwarze Meer, worin jene nicht leben können, weil das Wasser des Letzteren nur halb so salzreich ist, wie das des Mittelländischen Meeres.

Auf solche Concentrationsdifferenzen mit einander durch relativ enge Canäle communicirender Meere und Meeresbecken dürfte in vielen Fällen die Bildung von Bitumen und Petroleum zurückzuführen sein. Auch beim Rothen Meer, welches als ein in Entstehung begriffener Heerd für Petroleumbildung angesehen wird, liegen anscheinend ähnliche Verhältnisse vor, abgesehen davon, dass dort auch starke Ueberproduction mariner Fauna vorhanden zu sein scheint. Die auf dem Wasserspiegel dieses Meeres beobachteten theerartigen Petroleum-

massen und die schon oben erwähnten, aus dem gährenden Meereschlamm sich absondernden Fetthäutchen bilden Anzeichen dafür.

Wenn man die ausgedehnten Petroleumlager sich vergegenwärtigt, die von den Karpathen durch die Moldau und Walachei, über die Krim und das Kubangebiet, dann nördlich und südlich des Kaukasus über Apscheron (Baku) und — nach den Gasausströmungen und dem Vorkommen des Erdwachses auf Tscheleken zu urtheilen — auch unter dem Kaspischen Meer hindurch über Transkaspien bis in die Gegend des Aral-Sees fast ununterbrochen sich hinziehen, wenn man ferner weiss, dass gerade dieses ganze, grosse Gebiet zur Tertiärzeit von einem grossen Meere mit überaus reicher Fauna bedeckt war, dass das Festland sich allmählich heraus hob und das Meer zurücktrat, die Menilitschichten Galiziens, der Moldau etc. für Petroleumbildung zurücklassend, dass sich dann allmählich das Schwarze und das Kaspische Meer mit dem Aralsee, zuletzt auch dieser von dem Kaspisee sich abtrennten und so immer mehr des ursprünglichen Seebodens sich emporhob, dass aber unter den sich abschnürenden grossen Seen und Buchten ähnliche Beziehungen eintraten, wie sie jetzt für Mittelländisches und Schwarzes Meer, oder für Kaspisches Meer und Adschidarja constatirt sind, so ist man keineswegs in Verlegenheit um den Zusammenhang zwischen Petroleum-Vorkommen, welches hier ja fast ausschliesslich im Tertiär sich findet, und bituminösen Meeresablagerungen, und kann man doch wahrlich nicht sagen, dass die Ansammlung der Reste marinen Lebens und die Bildung des Erdöls aus diesen Resten eine gezwungene sei, zumal da es ausserdem feststeht, dass die grossen karpathischen Petroleumgebiete mit marinen Ablagerungen auf's Innigste zusammenhängen. Steht es doch ausser Zweifel, dass das gewaltige, von massenhafter Fischfauna durchsetzte Menilitschieferlager, unter dem sich das Petroleum findet, und welches die dortige Gegend bis Mähren durchzieht, das Sediment eines Meeres ist, welches von einer reichen Fauna belebt war, und lässt doch der Petroleum-Unternehmer Galiziens den Schlamm der Bohrlöcher sorgfältig auf Foraminiferen untersuchen und schliesst aus der Anwesenheit dieser oft in grossen Bänken sich findenden Ablagerungen kleiner Seethiere auf die Aussichten, die seine Bohrungen haben dürften.

Von hohem Interesse sind auch die Untersuchungen, welche Prof. Szajnocha<sup>1)</sup> über die Bildung des galizischen Petroleumlagers, insbesondere vom geologischen Gesichtspunkte aus, durchgeführt hat, und die ebenfalls zu der Annahme des Ursprungs aus mariner Fauna führen. Er weist ganz besonders auf die grossen Mengen von Fischresten (vorwiegend Clupeiden, Häringe) des mit den petroleumführenden Schichten stets vorkommenden Menilitschiefers hin und be-

<sup>1)</sup> Zeitschrift »Naphta« 1899. Separatabdruck.

rechnet, dass, wenn in dem galizischen Meeresbecken jährlich nur soviel Fischreste sich niederschlugen, als der derzeitigen Jahresproduction der an den nördlichen Meeresküsten eingefangenen Häringe entspricht, bei einer Ausbeute von nur 50 pCt. Petroleum aus dem entsprechenden Fischfett schon ein Zeitraum von 2560 Jahren ausgereicht hätte, um den Gesamtvorrath des karpatischen Petroleums zu liefern. Was aber bedeutet, so fragt Szajnocha mit Recht, ein solcher Zeitraum gegenüber der Oligocän-, Miocän- und Diluvial-Formation, von denen eine jede auf Hunderte und Tausende von Jahrhunderten angenommen werden muss<sup>1)</sup>.

Noch eine andere Berechnung Szajnocha's ist lehrreich. Ein ursprünglicher Gehalt der galizischen Menilite von nur 1 pCt. Bitumen würde, bei der abnorm geringen Ausbeute von 10 pCt. Petroleum aus dem Bitumen, rund 1200 Mill. M.-Ctr. Rohöl ergeben, etwa das Doppelte des schätzungsweise überhaupt dort vorhandenen. Da man aber sehr gut 50 pCt. Ausbeute zu rechnen berechtigt ist, so ergäbe die etwa 20 m mächtige galizische Menilitschicht etwa 6000 Mill. M.-Ctr. Erdöl! — Dabei ist die Annahme eines Gehalts von 1 pCt. Bitumen eine sehr niedrige.

Ich habe neuerdings den Posidonomien-Schiefer von Boll-Reutlingen in Württemberg, dessen Bitumen-Bildung aus marinen Thieren, speciell aus Hochsee-Fauna, die in massenhafter Versteinerung den Schiefer durchsetzt, ausser Zweifel stehen dürfte, auf Bitumengehalt geprüft<sup>2)</sup> und schon durch einfache Destillation 10 pCt. öliges Destillat und  $2\frac{1}{2}$  pCt. Gase (Verlust) constatiren können. Eine ältere Analyse von Fittig weist 10.9 pCt. Bitumen auf. Das mittels Benzol extrahirte Bitumen von dunkelbrauner Farbe und halbfester Consistenz, über das ich schon früher einmal kurz berichtete, ergibt bei der Druckdestillation ein dünnflüssiges Petroleum und kann sonach unter geeigneten Bedingungen auch in der Natur in Erdöl übergehen.

Ein kleines Stück desselben Posidonomien-Schiefers (Lias  $\epsilon$ ) tritt rechts der Eisenbahn zwischen Karlsruhe-Heidelberg unweit der Station Langenbrücken zu Tag. Auch dieser Schiefer ist reich an Versteinerungen einer ausgesprochenen Hochsee-Fauna und wurde vor Jahren behufs Mineralölgewinnung destillirt. Er ergab 5—7 pCt. Oel. Solche Schichten müssen Erdöl liefern, sowie sie bei periodischen Senkungen

<sup>1)</sup> Ueberhaupt macht man sich vielleicht doch von der Menge des jährlich producirtten Fischfettes eine etwas zu geringe Vorstellung. Schon das jährlich aus Thran gewonnene Fischfett mit rund 350000 M.-Ctr. — gewiss nur ein kleiner Theil des Gesamtfettes — würde in etwa 2500 Jahren eine dem galizischen Petroleum-Gesamtvorkommen (Zuber.: 640 Mill. Ctr.) entsprechende Petroleummenge ergeben.

<sup>2)</sup> Der Schiefer wurde früher behufs Gewinnung von Mineralöl verschweelt.

in grössere Tiefen und damit in höhere Temperaturen und unter grösseren Druck gerathen. Die Mengen von Erdöl aber, die nur aus diesen Posidonomienchiefern entstehen können, berechnen sich auf viele Hunderte, vielleicht Tausende von Millionen Metercentnern.

Von besonderem Interesse dürfte dabei noch sein, dass in dem Lias  $\alpha$  derselben Formation des Jura, bei Station Roth-Malsch, sich zahlreiche Versteinerungen von Ammoniten (Am. Buchlandi, spirallissimus etc.) und Muscheln (Gryphaea arcuata, besonders auch Rhynchonella) finden, deren Wohnkammern mit hellgelbem bis braunem Petroleum theilweise angefüllt sind, welches beim Zerschlagen derselben herausfliesst oder herumspritzt. Aehnliche Muscheln mit Petroleum habe ich in neuester Zeit aus dem Lias bei Niedereggenen unweit Badenweiler im Badischen Oberland erhalten.

Wiederholt schon habe ich ausdrücklich zugegeben, dass sich unter besonderen Verhältnissen auch aus pflanzlicher Substanz, speciell aus Pflanzenfetten, Petroleum gebildet haben könne, und auch das fette Oel der Diatomeen kann da oder dort das Rohmaterial für Petroleum abgegeben haben. Für sehr unwahrscheinlich jedoch halte ich es, dass unsere grossen Petroleum-Lager den Diatomeen ihren Ursprung verdanken, und für so gut wie ausgeschlossen, dass sie unter den von Krämer und Spilker geschilderten äusseren Bedingungen entstanden sind. Das stete Vorkommen von Salz und Salzwasser mit dem Petroleum weist mit fast ebenso grosser Bestimmtheit, wie es die geologischen Verhältnisse thun, auf die Bildung aus marinem Leben. In dieser Beziehung ist unter allen Umständen der ursprünglichen, von Stahl vertretenen Diatomeen-Theorie, welche wenigstens den geognostischen Verhältnissen in der Hauptsache Rechnung trägt, gegenüber der Krämer und Spilker'schen, der Vorzug zu geben. Zudem ist durch Höfer schlagend nachgewiesen, dass das Vorkommen von Petroleum mit Ablagerungen von Torf, Braunkohle und Steinkohle in keinem Zusammenhang steht, und es ist festgestellt, dass die Torflager keine marinen Bildungen sind.

Aber weder die eine noch die andere Ansicht erklärt zur Genüge das Fehlen der Diatomeenschalen oder deren Kieselsäurereste als Begleiter des Petroleums. Das war wohl auch der Grund, aus welchem der eigentliche Vater des Gedankens einer Bildung des Petroleums aus Diatomeenfett, Otto N. Witt<sup>1)</sup>, seine ursprüngliche Idee nicht weiter verfolgt hat. Die Lösung der Kieselsäure durch Wasser allein ist unwahrscheinlich, da doch in denjenigen Meeresgegenden, in welchen die Diatomeen oftmals wuchern, der Meeresgrund an vielen Stellen vorwiegend aus Diatomeenschalen besteht, und noch weniger leuchtet die Deutung ein, dass das Verschwinden

<sup>1)</sup> Prometheus 1894, 366.

der Diatomeenpanzer auf die lösende Wirkung des aus der Eiweiss-  
substanz der Diatomeen gebildeten Ammoniumcarbonates zurückzuführen  
ei. Denn wenn man berücksichtigt, dass die Plasmasubstanz der  
Diatomeen nur etwa den zehnten Theil des Gesamtinhaltes der letz-  
teren ausmacht und dass davon noch ca. 90 pCt. aus Wasser besteht<sup>1)</sup>,  
das trockne Plasma also nur etwa 1 pCt. der Gesamtmasse aus-  
macht, wovon, weil noch ein grosser Theil des Plasmas aus Fett be-  
steht, wieder nur etwa  $\frac{1}{20}$ , mit Hinzurechnung eines Chitingehaltes  
vielleicht  $\frac{1}{10}$  Ammoniumcarbonat gebildet werden dürfte, also im  
Ganzen nur etwa 0.5 bis höchstens 1 pro Mille, so kann dieser Pro-  
cess, selbst wenn das Zehnfache entstände, zur Erklärung des Fehlens  
der Diatomeenschalen kaum herangezogen werden, zumal da aus den  
Krämer-Spilker'schen Versuchen eine leichte Löslichkeit jener  
Schalen in wässrigem Ammoniumcarbonat keineswegs abgeleitet  
werden darf.

Bei der Armuth der Diatomeen an Stickstoff drängt sich eher  
die Frage auf, woher kommt der hohe Stickstoffgehalt des Seeschlicks  
und hat nicht vielleicht neben den Diatomeen noch eine andere Welt  
in dem See gelebt, die gleich dem Plankton aus vorwiegend panzer-  
losen oder doch kieselsäurefreien, thierischen Organismen bestehend,  
eine Anreicherung der Stickstoffsubstanz herbeigeführt hat?

Jedenfalls aber darf das Bitumen der Torfmoore durchaus nicht  
ohne Weiteres als Diatomeenfett-Wachs in Anspruch genommen  
werden, sondern muss bei dessen Abstammung auch an das Wachs,  
Fett und Harz der Torfpflanzen selbst und an das Fett einer im  
Uebrigen theilweise noch nachweisbaren, theilweise aber verschwundenen  
Fauna, welche nach Senft im Torf durchaus nicht unbedeutend ist,  
gedacht werden. Für den Pyropissit der sächsischen Braunkohle  
z. B. wird wohl die Herkunft aus gewöhnlichem Pflanzenharz kaum  
bezweifelt. Ferner weist Guignet (a. a. O.) ausdrücklich darauf hin,  
dass das Wachs, welches dem Torf des Somme-Thales mittels Alkohol  
entzogen werden kann, identisch ist mit dem Wachs der Blätter, und  
Durin, welcher aus dem Torf des Aven-Thales in der Bretagne  
17—18 pCt. eines grossentheils verseifbaren Wachses extrahiren  
konnte, beweist experimentell die Identität dieser wachsartigen Sub-  
stanz mit gewöhnlichem Pflanzenwachs dadurch, dass er aus noch  
frischem Moos derselben Art, aus dem jener Torf besteht, 2.1 pCt.  
desselben Wachses extrahirte. Aehnlich dürfte es sich mit den  
wachsartigen Substanzen, welche in den Torfen verschiedener Moore  
nachgewiesen worden sind, verhalten, und wenn auch dahingestellt  
bleiben mag, ob das Seeschlickbitumen unter der relativ dünnen Torf-  
schicht des ehemaligen Seebeckens der Uckermark ein aus Diatomeen-

1) Freundliche private Mittheilung des Hrn. Geh.-Rath Pfitzer.

fett, oder aber aus gewöhnlichem pflanzlichen oder thierischen Fett gebildetes Wachs, oder endlich gewöhnliches Pflanzenwachs bzw. ein Gemisch derselben ist, so hat man doch allen Grund, in der Identificirung der Torfwachse mit Wachs aus Diatomeenfett sehr vorsichtig zu sein.

Es sei hier auch noch daran erinnert, dass in der Bogheadkohle, deren Bitumen nach Hoefler im Wesentlichen auf die darin vertretene reiche Fauna zurückzuführen ist, von Bertrand, trotzdem dieser Vertreter einer Bildung des Bitumens hauptsächlich aus der Substanz niederer Pflanzen (Gallert-Algen) ist, die Diatomeen nicht aufgefunden werden konnten.

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen auch Diatomeenfett das Ausgangsmaterial bei der Bildung des Petroleums abgegeben hat, aber eher noch, dass dabei andere Fettstoffe gemischt mit mehr oder weniger Diatomeenfett zu Grunde gelegen haben. Indessen auch wenn man die jetzige Theorie nach dieser Richtung erweitert, so kann darin keineswegs ein Wiederaufleben der geologisch unhaltbaren, älteren Theorie einer Bildung des Petroleums aus Pflanzenresten in gewöhnlichem Sinne, d. h. aus pflanzlicher Zellstoffsubstanz erblickt werden, muss vielmehr auch die Erdölbildung aus Diatomeenfett einfach der von mir aus chemischen Gesichtspunkten und experimentell begründeten Theorie eingereiht werden, wonach das Petroleum auf längstabgestorbene, vorwiegend marine Lebewesen zurückzuführen ist, deren stickstoffhaltige (event. auch Kohlenhydrat-)Substanz nach dem Absterben derselben sich relativ rasch zersetzte, während die Fettsubstanz als ein auch in ihren Uebergangsstadien zum Petroleum jedenfalls sehr beständiger Stoff sich in der Hauptsache erhielt, d. h. mit der Zeit durch Druck und Wärme, oder vielleicht auch durch Druck allein, in Petroleum überging. In dieser Zweitheilung des chemischen Zersetzungs Vorganges liegt der wesentliche Fortschritt gegenüber dem früheren unklaren Standpunkte hinsichtlich der Deutung einer Bildung von Petroleum aus Resten lebender Organismen, und darin besteht das Wesentliche des Chemismus der Theorie, welche auf Grund der Analogie des aus Cadavern gebildeten Leichenwachses und der Ueberführbarkeit der Fettsubstanzen in Petroleum durch Destillation unter Druck aufgestellt wurde und welche immerhin das Verdienst in Anspruch nehmen darf, für die Geologie eine plausible Erklärung der bis dahin unerklärten Thatsache gegeben zu haben, dass aus thierischen — und sagen wir, wie bisher, manchmal auch pflanzlichen — Resten eine so stickstoffarme, zumeist fast ganz stickstofffreie Substanz wie das Erdöl entstehen konnte.

Meiner Ansicht nach war damit der Chemismus der Bildungsgeschichte in der Hauptsache als klargestellt anzusehen; denn wenn

auch einzelne Uebergänge noch specieller zu verfolgen waren und noch sind, der Hauptvorgang bei der Umwandlung der organischen Substanz lebender Organismen in Petroleum war und ist damit aufgeklärt. Die weitere Erforschung des Bildungsprocesses des Erdöls, die Zurückführung auf verschiedene Lebewesen, geologische Epochen etc. dürfte deshalb jetzt vor Allem wieder Aufgabe der Geologie sein, welche, ohne dass dafür noch weitere Versuche nöthig wären, weiss, dass jedwede Fettsubstanz, mag sie von thierischen oder pflanzlichen Lebewesen, ja selbst von »Pflanzenthieren« herrühren und mag sie Fett, Wachs, Leichenwachs oder Bitumen heissen, des Ueberganges in Petroleum, sei es in langer oder kurzer Periode, selbstverständlich fähig ist.

Karlsruhe im December 1899.

## 2. J. Bredt und H. Hof: Ueber Chloryl- und Bromyl-Phthalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die von H. Kolbe durch Oxydation des Isatius mit Chromsäure erhaltene Isatosäure <sup>1)</sup> ist bereits Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen.

So haben nach Kolbe's Tod E. v. Meyer <sup>2)</sup> und seine Schüler das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und dieselbe mit einem Körper identificirt, den Friedländer und Wleügel <sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anthranil gewonnen hatten und den sie als Anthranilcarbonsäure bezeichneten.

Neben der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  stellten später Niementowski und Kozúnski <sup>4)</sup> auch die Anhydridformel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{CO}$  als möglich hin.

Sie haben nämlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anthranilsäure einen Körper  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COO} C_2H_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$  erhalten, der sich mit einem von G. Schmidt <sup>5)</sup> durch Erhitzen von Kolbe's

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 30, 84. •

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 30, 484; 33, 18; 32, 57; 36, 370.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2227.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 1673.

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 35, 370.