

442. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Natur des kaukasischen Petroleums.

(Eingegangen am 8. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz des grossen Aufschwungs, welchen die Industrie des in erstaunlicher Menge im Kaukasus vorkommenden Petroleums genommen hat, ist über die Natur dieses Rohstoffes wenig bekannt geworden. Man weiss eigentlich nur, dass die in demselben vorkommenden Kohlenwasserstoffe bei gleichen Siedepunkten ein höheres specifisches Gewicht besitzen als die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums. Dieses höhere specifische Gewicht war lange Zeit Ursache, dass die Consumenten nur mit Misstrauen an die Benutzung von russischen Leuchtölen gingen. Allein die von den HH. Wilm und Biel in unserem Laboratorium unternommenen Versuche zeigten, dass den russischen Leuchtölen eine um etwa 10 pCt. höhere Leuchtkraft zukommt als den amerikanischen Oelen, und Hr. Biel beobachtete ferner, dass selbst Leuchtöle von hohem specifischen Gewicht weit leichter von den Lampendochten emporgesogen werden als amerikanische Leuchtöle. Seitdem ist das Vorurtheil des Publikums geschwunden und der ehemals sehr bedeutende Import von amerikanischen Leuchtölen nach Russland hat so gut wie ganz aufgehört. Dafür ist das hohe specifische Gewicht der kaukasischen Oele der Fabrikation von Schmierölen zu Gute gekommen und werden gegenwärtig — ohne Zusatz fester Beimengungen — Schmieröle mit einem specifischen Gewicht bis zu 0.940 hergestellt, die bereits eine allgemeine Verbreitung in Europa gefunden haben.

Wir haben unsere Aufmerksamkeit zunächst den flüchtigeren Bestandtheilen des Rohpetroleums zugewandt. Den von uns benutzten Rohstoff verdanken wir der Liberalität der HH. von Benkendorff in Baku, welche das Oel ihrer ausgiebigen Petroleumquelle einer vorsichtigen Destillation unterwarfen und uns die ersten Destillate übersandten. Diese Vorsichtsmaassregel ist dringend geboten, da sehr häufig das Rohpetroleum einer Destillation bei hoher Temperatur unterworfen wird, wodurch dann den gewöhnlichen Destillationsprodukten sich auch noch die Zersetzungsprodukte des Rohstoffes beimengen.

Trotz einer 9 Mal wiederholten fraktionirten Destillation, unter Anwendung des Glinsky'schen Dephlegmators, gelang es doch nicht Produkte von irgend welchen constanten Siedepunkten zu erzielen. Die einzelnen Fraktionen zeigten, im Verhältniss zu amerikanischen Oelen von gleichem Siedepunkt, ein auffallend hohes specifisches Gewicht.

Sdp.	Kaukasisches Petroleum.	Amerikanisches Petroleum.
Bis 80°	0.717	(Hexan) 0.669 (bei 18°)
80—85°	0.733	—
85—90°	0.741	—
90—95°	0.745	—
95—100°	0.748	(Heptan) 0.699 (bei 16°)
100—105°	0.752	—

Wir vermutheten anfangs, das russische Petroleum möchte, wie das galizische, oder jenes von Lüneburg, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-6}$ sein und sich daraus das hohe spec. Gewicht erklären. Allein durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure konnten wir keine Spur von aromatischen Kohlenwasserstoffen ausziehen. Zu den Versuchen diente der bei 80—85° siedende Antheil. Die Zusammensetzung dieser Fraktion wurde durch das Schütteln mit Schwefelsäure nicht verändert.

	Vor dem Behandeln mit rauchender Schwefelsäure	Nach dem Behandeln
Gebalt an Kohlenstoff	85.13	85.23
" " Wasserstoff	15.56	15.11
Specifisches Gewicht	0.733 bei 18.5°	0.742 bei 18°.

Die Analyse entspricht keineswegs der Formel $C_7 H_{16}$, sondern nähert sich der Formel $C_n H_{2n}$.

	Gefunden	$C_n H_{2n}$	$C_7 H_{16}$ (Heptan, Sdp. 98°)
C	85.23	85.7	84.0
H	15.11	14.3	16.0.

Die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums sind demnach wasserstoffärmer als jene des amerikanischen. Sie bestehen jedoch nicht aus Homologen des Aethylens. Brom wirkte auf die von uns untersuchten Antheile des kaukasischen Petroleums nicht ein; erst beim Erwärmen erfolgte Entfärbung, aber damit zugleich auch massenhafte Entwicklung von Bromwasserstoff; es war also Substitution nicht eingetreten. Ein weiteres Studium zeigte uns endlich, dass die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums identisch sind mit den Additionsprodukten von Wasserstoffen der aromatischen Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$. Diese Additionsprodukte sind sehr eingehend von Wreden¹⁾ untersucht worden und fanden wir alle seine Angaben bestätigt. Wreden beobachtete folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

	Spec. Gewicht bei 0°	Sdp.
Hexahydrobenzol $C_6 H_{12}$	0.76	69°
Hexahydrotoluol $C_7 H_{14}$	0.772	97°
Hexahydroisoxylol $C_8 H_{16}$	0.777	118°.

¹⁾ Liebig's Annalen 187. 166.

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ des Petroleums gehen nur schwer glatte Reaktionen ein. Wir haben dieselben mit einer grossen Zahl verschiedener Reagentien behandelt und dabei bemerkt, dass entweder gar keine Einwirkung, oder eine tiefgehende Zerstörung erfolgte. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ wieder in Carbüre $C_n H_{2n-6}$ überzuführen gelang Wreden nicht. Nur das Hexahydro-Isoxytol vermochte er zum Theil in Trinitro-Isoxytol umzuwandeln. Wir haben diesen Versuch mit dem bei $115-120^\circ$ siedenden Antheile des Petroleums wiederholt und in der That Trinitro-Isoxytol isolirt, dessen Identität mit einem Präparat aus Metaxytol festgestellt wurde.

Erwärmt man die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ des Petroleums längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so werden sie zerstört (verbrannt), ohne dass in die Schwefelsäure eine namhafte Menge einer Sulfonsäure überginge. Die Schwefelsäure selbst erstarrt dabei zu einer steifen, schwarzen Gallerte.

Die besten Resultate gab uns noch Salpetersäure (sp. G. = 1.44). Eine stärkere Säure, z. B. vom spec. Gew. = 1.52, wirkt sehr heftig ein und bewirkt fast totale Oxydation. Selbst ein Gemisch von 1 Volumen roher Salpetersäure und 2 Volumen Vitriolöl wirkt wesentlich oxydirend. Petroleum vom Sdp. $90-95^\circ$ löst sich völlig beim Erwärmen in diesem Säuregemisch unter stetiger Entwicklung von Kohlensäure. Aus der sauren Lösung wurde durch Wasser nichts gefällt.

1 Th. Petroleum (Sdp. $95-100^\circ$) wurde mit 4 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.38) so lange im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen nachliess. In der sauren Flüssigkeit fanden wir Essigsäure, ziemlich viel Bernsteinsäure und eine grosse Menge ölicher nicht flüchtiger Säuren.

Die auf der Salpetersäure schwimmende Oelschicht gab beim Fraktioniren zunächst noch eine Portion von unangegriffenem Kohlenwasserstoff, der bei $101-103^\circ$ grösstentheils überdestillirte und offenbar wesentlich aus Hexahydrotoluol (Sdp. 97°) bestand.

	Berechnet	Gefunden
C_7	85.7	85.3 pCt.
H_{14}	14.3	14.9 - .

Aus den höher siedenden Antheilen isolirten wir eine bei $210-215^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche der Formel $C_6 H_{11} NO_2$ entsprach.

	Berechnet	Gefunden
C	55.8	55.4 pCt.
H	8.5	8.7 -
N	10.9	10.6 - .

Weitere Versuche müssen entscheiden, ob wir es hier mit einer Nitroverbindung oder mit einem Salpetrigsäure-Aether zu thun haben.

Jedenfalls ist die Bildung eines solchen Nitroderivates aus Petroleum eine sehr überraschende Thatsache.

Die Petroleumquellen des Kaukasus zeigen eine wechselnde Zusammensetzung je nach der Oertlichkeit. Unsere Beobachtungen beziehen sich auf die Quelle der HH. v. Benkendorff, welche sich durch ihr hohes specifisches Gewicht auszeichnet. Durch die Liberalität der Quellenbesitzer sind wir in den Stand gesetzt auch das Petroleum aus den übrigen Revieren zu untersuchen und werden wir seiner Zeit über unsere Resultate berichten.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

443. G. Fassbender: Die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe mit Hülfe von Kupferoxydhydrat.

[Mittheilung aus dem Laborat. der landwirthsch. Versuchsstation in Bonn.]
(Eingegangen am 9. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe, die für die physiologische Chemie von grosser Wichtigkeit ist, fehlte leider bisher eine brauchbare Methode. In der Regel begnügte man sich damit den Stickstoffgehalt eines Nahrungs- resp. Futtermittels zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, dass die Eiweissstoffe 16 pCt. Stickstoff enthalten, den Gehalt der zu untersuchenden Substanzen an Eiweiss zu berechnen. Dass diese Methode zu ganz falschen physiologischen Schlüssen in Bezug auf die Ernährung von Menschen und Thieren führen kann, liegt klar auf der Hand, indem fast alle vegetabilischen Substanzen neben den Eiweissstoffen eine oft ganz erhebliche Menge von Amiden und anderen Stickstoffverbindungen enthalten, die einen von den Eiweisskörpern ganz verschiedenen physiologischen Werth besitzen. In neuerer Zeit hat nun Stutzer eine Methode in Vorschlag gebracht, nach welcher die sogenannten Proteinstoffe sich von Amiden, Alkaloiden und ähnlichen Verbindungen mit Hülfe von Kupferoxydhydrat trennen lassen ¹⁾, und glaubt dieser Autor ferner festgestellt zu haben, dass die als Proteinstoffe betrachteten Körper in der Regel aus zwei verschiedenen, stickstoffhaltigen, chemischen Verbindungen resp. Gruppen von Verbindungen bestehen, von denen die eine Verbindung durch Einwirkung von Pepsin und Salzsäure in Lösung gebracht, oder physiologisch ausgedrückt, durch Magensaft verdaut werden kann, während die andere Verbindung durch dieses Lösungsmittel nicht angegriffen wird.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 251.