

## Eisen und Nickel.

Das Princip der Bestimmung beider neben einander ist dasselbe wie vorhin.

Angewendet  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , circa 1 g von jedem Salz. 8 g Ammoniumoxalat. Gesamtlüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Dauer	Gefunden Fe + Ni	Berechnet
2.2—1.75.	3.45—4.0	70—65°	2 St.	0.2760	0.1135 g Fe <sup>1)</sup> 0.1622 » Ni <hr/> 0.2757 g
2.0—1.75	3.35—3.9	69—67°	2 »	0.2654	0.1135 g Fe 0.1527 » Ni <hr/> 0.2662 g
1.1—0.7	2.6 —3.1	65—71°	4 » 30 M.	0.2675	0.1135 g Fe 0.1550 » Ni <hr/> 0.2683 g
0.5—0.4	2.6 —3.0	68—71°	5 »	0.2664	0.2664 g

Da die Ausfällung der letzten Reste von Nickel langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, einen Strom von mindestens  $\text{ND}_{100} = 1$  Amp. anzuwenden, bezw. denselben gegen Ende bis 1 Amp. zu verstärken.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Methoden anderer Autoren ausgedehnt.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule,  
24. Juni 1894.

### 388. R. ZALOZIECKI: Ueber terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit habe ich anlässlich der Untersuchung einer Erdöltreinigungslauge<sup>2)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den Spaltungsproducten derselben Terpene oder deren Isomere anzunehmen sind. Gegenwärtig habe ich für diese Ansicht weitere Anhaltspunkte gewonnen, welche ich kurz im Folgenden wiedergeben will.

Nähere Aufschlüsse habe ich gewonnen bei der Verarbeitung einer Ligroïn-Abfalllauge aus der Fabrik der Gebrüder Schreier

<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind wie bei Cobalt zu verstehen.

<sup>2)</sup> Dingler's p. J. 1893, 290.

bei Jasto, welche ich der Güte des Hrn. Direktors Zahler zu verdanken hatte.

Das Ligroïn entstammte einem Rohölgemisch von Potok und Wietirno im Verhältnisse 1:2. Das spec. Gew. des Rohligroïns betrug 0.732, gereinigt 0.736; die Fractionirprobe nach Engler-Kissling ergab:

von 70— 90 <sup>0</sup>	. . . . .	10 pCt.
» 90—100 <sup>0</sup>	. . . . .	25 »
» 100—110 <sup>0</sup>	. . . . .	21 »
» 110—120 <sup>0</sup>	. . . . .	18 »
» 120—130 <sup>0</sup>	. . . . .	7 »
» 130—140 <sup>0</sup>	. . . . .	5 »
» 140—150 <sup>0</sup>	. . . . .	4 »
Ueber 150 <sup>0</sup>	. . . . .	9 »

Der Verarbeitung unterwarf ich gut abgestandene und klar vorder oben abgesetzten Oelschicht abgeheberte, gelblich gefärbte Lauge in einem Gesamtquantum von 50 kg. Durch Neutralisation mit Säure und Einleiten von Dampf schied sich daraus ein bernsteingelbes Oel aus, die Ausgangssubstanz meiner Untersuchungen. Dieses Oel war in Wasser löslich, wenn auch zu trüber opalisirender Lösung, und wurde daraus äusserst leicht ausgesalzen. Nach bereits vorliegenden Erfahrungen nahmen an dessen Zusammensetzung muthmaasslich Aether und Sulfosäuren im Gemisch mit wahren Erdölsäuren<sup>1)</sup> Theil und ist die Wasserlöslichkeit durch das Uebergewicht der Ersteren bedingt.

Die Spaltung der Schwefelsäurederivate habe ich zuerst durch Destillation mit Wasserdampf und nach der Extraction mit Aether behufs Entfernung der Erdölsäuren durch abermalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Hierdurch erhielt ich drei Producte: 1. Wasserdampfdestillat, 2. Extractionsproduct mit Aether und 3. das überhitzte Wasserdampfdestillat, neben einem dicken zähen Theer im Rückstande, welcher weiter nicht beachtet wurde. Im weiteren Verlaufe habe ich die beiden Wasserdampfdestillate vereinigt und denselben auch den mit Aether extrahirten, nicht verseifbaren Theil einverleibt. Der verseifbare, die Erdölsäuren enthaltende wurde nicht in Arbeit genommen, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass wider Erwarten hochsiedende Componenten daran Theil nahmen.

Der näheren Erforschung unterwarf ich die unverseifbaren Körper, Zersetzungsproducte vorhandener Schwefelsäurederivate, d. i. die vereinigten Wasserdampfdestillate. Dieselben fingen bei 100<sup>0</sup> an zu sieden und vertheilten sich in beinahe gleichmässigen Portionen auf einer sehr weiten Scala, welche ich bei 250<sup>0</sup> abbrach.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 867; 24, 1808, 2710; 25, 3661.

Das Destillat, ein leichtflüssiges Oel von angenehmem ätherischen Geruche, welcher wenig an Petroleum gemahnte, unterzog ich einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation in Abständen von 10 zu 10° mit einem fünfkugeligen Le Bel-Henninger'schen Aufsatz. Nach zehnmaliger Wiederholung der Destillation vertheilte ich die Gesamtmenge auf eine Reihe Fractionen, welche bis 200° wasserhell, über 200° gelblich gefärbt waren und nachdunkelten.

Das ganze Verhalten der Destillate sprach für das Vorhandensein eines Körpergemisches, theilweise auch sauerstoffhaltiger Natur, vorwiegend jedoch aus Kohlenwasserstoffen bestehend.

Die Bildung krystallinischer Nitroproducte und löslicher krystallisirter Baryumsalze deutete auf aromatische Kohlenwasserstoffe als einen Bestandtheil, eine wenn auch geringe Absorption von Brom auf ungesättigte hin, gesättigte Kohlenwasserstoffe musste man schon als mechanisch beigementen Antheil in Betracht ziehen. Am charakteristischsten war das Verhalten gegen Schwefelsäure, indem dadurch eine sehr weitgehende Polymerisation bewirkt wurde, so dass die Behandlung mit Schwefelsäure zu einer Sonderung der Bestandtheile herangezogen werden konnte und zwar dadurch, dass ein Theil in Schwefelsäure gelöst wurde und auch gelöst blieb — wahre Sulfo-säuren —, ein anderer aus der Lösung durch Wasser ausgeschieden wurde — Aethersäure-Componenten —, ein dritter, neutraler durch Destillation in einen normal siedenden und einen polymerisirten hochsiedenden geschieden wurde.

Durch eine vorerst hypothetische Annahme geleitet, habe ich zuerst Fractionen herausgegriffen, welche die Siedegrenzen der bekannten Terpene umschlossen, also die Fractionen 160—170° und 170—180°. Dieselben waren in Aether, Benzin und Benzol leicht löslich, in Alkohol schwieriger und zeigten im rohen Zustande die specifischen Gewichte 0.8503 und 0.8505. Nach weiterer fünfmaliger Fractionirung über Natrium engte ich die Siedegrenzen auf 160—165° und 175—180° ein.

Diese zwei Portionen wurden mit gleichen Volumtheilen conc. Schwefelsäure behandelt und auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Nach Ablassen der gut abgestandenen Säure wurde mit Vitriolöl nachgewaschen und das Oel (I) direct mit Natronlauge neutralisirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Schwefelsäurelösung verdünnte ich mit Wasser, liess in der Wärme gut absetzen und trennte die wässrige saure Lösung von dem abgeschiedenen Oele (II). Dieses zweite dunkelgefärbte Oel wurde gleichfalls mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Die saure Lösung habe ich mit Baryumcarbonat in der Wärme neutralisirt, die Lösung der Baryumsalze eingedampft, den Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit Salzsäure im Rohr zersetzt

und die öligen Spaltungsproducte (III) in gleicher Weise wie vorher zur Untersuchung vorbereitet.

Nach Durchführung dieser Operationen erhielt ich folgendes Untersuchungschema:

#### A. Fraction 160—165°.

Oel I (von Schwefelsäure nicht angegriffen), spezifisches Gewicht = 0.8783 <sup>20°/20°</sup>. Destillirt bis 160°, unverändert.

Zusammensetzung: 1) C 85.39	2) C 85.54
H 14.36	H 14.20.

Destillat 250—260°, polymerisirt.

Zusammensetzung: 1) C 88.03	2) C 87.92
H 12.24	H 12.01.

Oel II, in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser ausgeschieden. Destillat 150—160°, dünnes, leicht gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 75.02	
H 13.56	Differenz: O 11.42.

Destillat 200—210°, dickliches, gelbgefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 77.35	
H 12.34	Differenz: O 10.31.

Bei weiterer Destillation Zersetzung.

Oel III, Spaltungsproducte der Baryumsulfosalze.

Destillat 150—160°, leichtbewegliches, wasserhelles Oel von cumolartigem Geruch.

Zusammensetzung: C 89.36; H 10.43.

Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme liefert es gelbe, krystallinische Nitroproducte, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Prismen mit dem Schmp. 90° gewonnen werden. Die Stickstoffbestimmung ergab in einem Falle 15.98 pCt., im zweiten 16.13 pCt. Diese Substanz erwies sich als zweifellos identisch mit Trinitro-*p*-äthyltoluol,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{C}_2\text{H}_5$ , welches 16.54 pCt. Stickstoff verlangt und den Schmp. 92° besitzt<sup>1)</sup>.

#### B. Fraction 175—180°.

Oel I, von Schwefelsäure nicht angegriffen, spezifisches Gewicht = 0.8857 <sup>20°/20°</sup>.

Destillat bis 180° unverändert.

Zusammensetzung: 1) C 86.65	2) C 85.71
H 14.23	H 14.01.

Destillat 275—280°, polymerisirt.

Zusammensetzung: 1) C 87.78	2) C 87.94
H 12.36	H 12.18.

<sup>1)</sup> Jannasch, Dieckman, diese Berichte 7, 1514.

Oel II, in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser ausgeschieden.

Destillat bis  $180^{\circ}$ , dünnes, leicht gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 74.78; H 13.32.

Destillat  $215-220^{\circ}$ , dickes, gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 76.53; H 12.61.

Bei weiterer Destillation Zersetzung.

Oel III, Spaltungsproducte der Baryumsulfosalze.

Destillat  $170-175^{\circ}$  leicht bewegliches, wasserhelles Oel.

Zusammensetzung: C 90.21; H 10.32.

Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme wurden gelbe krystallinische Nitroproducte erhalten, welche nach wiederholter Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp.  $126^{\circ}$  (uncor.) aufwiesen. Die Stickstoffbestimmung ergab in einem Falle 15.20, im zweiten 15.08 pCt. Nach der Analyse des Kohlenwasserstoffes und dem Stickstoffgehalte scheint ein Trinitrocymol, welches  $N=15.61$  pCt. verlangt, vorzuliegen, von unbestimmter Constitution.

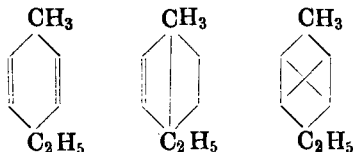
Das interessanteste Verhalten zeigen die von Schwefelsäure anscheinend nicht angegriffenen Bestandtheile (Oel I), indem dieselben einer bedeutenden Polymerisation unterliegen. Den Analysenresultaten zu Folge nähert sich die Zusammensetzung der polymerisirten Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_n H_{2n-4}$ , führt demnach zu einer Isomerie mit Terpenen.

Da jedoch nicht nur Terpene oder allgemeiner Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_n H_{2n-4}$ , sondern auch weniger ungesättigte  $C_n H_{2n-2}$  und zwar sowohl mit offener als mit cyclischer Bindungsform der Polymerisation unterliegen und die bei den Analysen gefundenen Werthe den Kohlenwasserstoffen ersterer Art sich bloß stark nähern, so ist es noch nicht entschieden, ob nicht Glieder beider Reihen vertreten sind, demnach  $C_n H_{2n-2}$  und  $C_n H_{2n-4}$  mit einer Prävalenz der Letzteren. Ebenso unentschieden bleibt es, ob dieselben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe oder den theilweise hydrirten Benzolen, Naphtylenen oder Terpenen, eventuell deren Isomeren zugehören.

Eine Wahrscheinlichkeit für die letztere Ansicht könnte man in der Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe unter den Einwirkungsproducten der Schwefelsäure suchen und von diesem Zusammenhange geleitet Betrachtungen über die Structur der in den untersuchten Fractionen gefundenen Kohlenwasserstoffe wagen.

Aus der Analogie der Benzolringreduction gewöhnlicher Terpene zu Cymol ergibt sich unter Annahme cyclischer Constitution eines ursprünglichen Kohlenwasserstoffes in Fraction  $160-165^{\circ}$  und dessen

Uebergang in *p*-Aethyltoluol einer der nachstehenden Typen eines Dihydro-*p*-äthyltoluols:



In Consequenz dessen hätten wir in den hochsiedenden Antheilen dann Körper, die mit Sesquiterpenen und Diterpenen in Parallele zu stellen wären. Es erklärt sich auch daraus, dass aus der Ligroin-lauge (nach vorheriger Reinigung mit Schwefelsäure) hochsiedende Bestandtheile sich entwickeln.

Der zweite Antheil, die in Schwefelsäure löslichen und daraus durch Erwärmen mit Wasser abscheidbaren Oele (II) enthaltend, erwies sich den Analysen zufolge als stark sauerstoffhaltig und auch polymerisirt. Da mit Natrium gallertartige Verbindungen unter wenn auch träger Entbindung von Wasserstoff daraus gewonnen werden, Condensationen aber mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin fehlschlagen, so muss in denselben eine Hydroxylgruppe angenommen werden. Es scheinen jedoch darin Alkohole verschiedener Reihen vorhanden zu sein, und zwar ausser gesättigten Fettalkoholen<sup>1)</sup> (secundärer und tertiärer Natur), der Zersetzung von Doppelverbindungen der in Erdölen nachgewiesenen Olefine mit Schwefelsäure (Aethersäuren) ihr Dasein verdankend, Hydrate ungesättigter Hydrocarbüre, eventuell Terpenhydrate, Terpinole in den höher siedenden Antheilen.

Was die von Schwefelsäure nicht veränderten Componenten anbetrifft, die also die der ursprünglichen Substanz eigenen Siedetemperaturen behielten, so sind darunter Kohlenwasserstoffgemenge zu verstehen. Obwohl sämtliche Analysen der stets über Natrium destillirten Producte zu einem den Naphtenen entsprechenden procentuellen Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff führen, so ist meiner Meinung nach denselben kaum eine einheitliche Zusammensetzung zuzumessen, denn ihre Zusammensetzung dürfte eher von einer Ausgleichung wasserstoffreicherer durch wasserstoffärmere Bestandtheile herrühren.

Die Gleichartigkeit des Verhaltens der Destillate in dem besprochenen Sinne habe ich weiter durch Untersuchungen zweier extremer Fractionen, einer bei 130–140<sup>0</sup> und einer zweiten bei 210 bis 220<sup>0</sup> bestätigt gefunden.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich noch die Additionsfähigkeit der fraglichen Verbindungen festzustellen versucht.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Mit der Halogenwasserstoffaddition habe ich trotz Bindung von Chlorwasserstoff die Frage nicht lösen können, dagegen mit Brom krystallinische Producte erhalten, welche, wie ich glaube, in reinem Zustande analysirt wurden.

Durch Behandlung der beiden Eingangs erwähnten Fractionen mit Brom in der Kälte in ätherisch-alkoholischer Lösung nach dem Wallach'schen Verfahren<sup>1)</sup> erhielt ich unschwer weisse Nadeln neben einer bedeutenden Menge öligter Bromproducte. Abfiltrirte und gereinigte Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisirt und zeigten aus Fraction 160—165° den Schmp. 186° (uncorr.); aus Fraction 175—180° Schmp. 205°. Die Brombestimmung ergab im ersten Falle 71.56 pCt., im zweiten 69.02 pCt. Brom.

Tetrabromdihydrocumol oder allgemein ein Körper von der Formel  $C_9H_{14}Br_4$  verlangt 72.14 pCt. Br, Tetrabromdihydrocymol oder ein Tetrabromderivat von der Formel  $C_{10}H_{16}Br_4$  dagegen 69.91 pCt. Br, mithin Zahlen, die mit den gefundenen übereinstimmen und zu einem Additionsvermögen von 4 Bromatomen führen.

Die polymerisirten Kohlenwasserstoffe binden Brom sehr träge, ebenso Chlorwasserstoff. Bei weiterer Zugabe von Brom ohne Kühlung entweicht viel Bromwasserstoff und es bildet sich ein harziger Körper. Mit viel Eisessig und wenig concentrirter Schwefelsäure geben dieselben grüne Färbungen.

Aus meinen Untersuchungen über die Reinigungslaugen ergibt sich die Anwesenheit weniger gesättigter Kohlenwasserstoffreihen im Erdöl und daraus die Erklärung für so manche Eigenthümlichkeiten desselben, welche wie Oxydation, Verharzen und Verpechen keine genügende Deutung gefunden haben; zugleich erfahren unsere Kenntnisse des chemischen Reinigungsprocesses eine wesentliche Erweiterung.

Im Falle sich die Identität der nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-4}$  gebauten im Erdöl nachgewiesenen Körper mit Terpenen über jeden Zweifel erhaben stellen sollte, hätten wir die Ergänzung der Terpenreihe gewonnen und zugleich auch das Rohmaterial dazu in der Abfalllauge der Petroleumfabriken, welche ohnehin bis jetzt keine Verwerthung gefunden hat.

Lemberg, Versuchsstation f. d. Petroleum-Industrie, Juni 1894.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 280.