

licht eine noch ungenügende ist, indem die innersten Theile der Kryställchen der Lichtwirkung nur ungenügend unterliegen und unreine Nebenproducte entstehen. Versuche mit noch einer Reihe ähnlicher Condensationsproducte, wie z. B. denjenigen aus *o*-Nitroacetophenon mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd bezw. dessen Methyläther etc. ergaben durchweg noch schlechtere Ausbeuten als das Benzylidenderivat, einige lieferten überhaupt bis jetzt keinen Indigo. Wir erinnern dabei an die auffallende Verschiedenheit in den von Baeyer aufgefundenen Indigobildungen aus Orthonitrozimmtsäure-Verbindungen, von denen z. B. die Orthonitrocinnamylameisensäure mit Alkali leicht den blauen Farbstoff giebt, während er nicht entsteht aus der Orthonitrozimmtsäure und auch nicht aus deren Methylketon. Die Wasseraufnahmefähigkeit der $-C:C-$ Gruppe unter Bildung des Aldols, wie es in letzteren Reactionen der Fall zu sein scheint, kann die Ursache der Verschiedenheit in unseren Fällen nicht sein; wir müssen vielmehr vorläufig annehmen, dass es lediglich die mehr oder weniger grosse Oxydationsfähigkeit des anhängenden Complexes ist, wodurch die grossen Verschiedenheiten bedingt sind. Wir behalten uns vor, über eine Reihe von Versuchsergebnissen, die in vorstehender Mittheilung nur kurz mitgetheilt oder angedeutet sind, demnächst eingehender zu berichten.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

494. C. Engler und L. Jezioranski: Ein Beitrag zur Kenntniss der elementaren Zusammensetzung der Erdöle.

(Eingegangen am 10. October.)

Die Bestimmung der chemischen Natur der Bestandtheile des Erdöls verschiedenen Vorkommens erfolgte bis jetzt hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen, die sich auf seine bis zu 150—160°, ausnahmsweise auch bis etwa 200° siedenden Theile erstreckten. Ausserdem liegen nur Pauschalanalysen einer grösseren Zahl von Roherdölen vor, die aber ein Gesamtbild von der Zusammensetzung der verschieden hoch siedenden Theile nicht gewähren, weil mit den summarischen Analysen gleichzeitig nicht auch die Analysen von Einzelfractionen durchgeführt wurden. In der Hauptsache nehmen wir deshalb, eben auf Grund der Resultate mit den niedriger siedenden Theilen, an, dass die amerikanischen, galizischen, elsässischen u. a. Erdöle aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe,

die Erdöle von Baku und von Oelheim aus Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen, ohne jedoch dabei in den einzelnen Oelsorten vice versa jeweils auch das Vorkommen der entsprechenden anderen Kohlenwasserstoffreihen auszuschliessen. Auch wissen wir, dass selbst in den unter 150° siedenden Theilen stets mehr oder weniger grosse Mengen durch conc. Schwefelsäure absorbirbarer, also ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Aus den höher siedenden Theilen wurden zwar wiederholt geringe Mengen einzelner ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Acetylene, Benzolkohlenwasserstoffe, Naphtalin etc., selbst Kohlenwasserstoffe mit noch erheblich geringerem relativen Wasserstoffgehalt als Acetylen und Naphtalin isolirt, indessen können diese ihrer geringen Menge nach nur als accessorische Bestandtheile betrachtet werden und man ist geneigt anzunehmen, dass die Natur der hochsiedenden Theile im Grossen und Ganzen derjenigen der niedriger siedenden entspreche. Dies ist aber ohne Zweifel nicht der Fall, vielmehr nimmt, wie die untenstehende Zusammenstellung der Analysen einer Reihe von natürlichen Erdölsorten zeigen, der Gehalt an Kohlenstoff gegenüber dem Wasserstoff, also auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigendem Kochpunkt der Fractionen ganz allgemein zu. Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den hochsiedenden Fractionen kann nach dem relativen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff jedenfalls nur gering sein. Darauf deutet auch das in der Tabelle aufgeführte Verhalten der über 200° siedenden Theile gegenüber conc. Schwefelsäure, sowie die daraus meist nur in relativ geringer Menge ausscheidbaren festen Paraffine.

Elementarzusammensetzung des Rohpetroleums und seiner Hauptfractionen.

Galizien.

	Rohöl		bis 150°		150—200°		Rest über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procante C	86.33	86.23	85.40	85.25	85.60	85.20	87.20	87.29
» » H	13.51	14.16	14.61	14.65	14.59	14.49	12.62	12.66
Mittel auf 100 berechnet	C		H		C		H	
	86.18		85.35		85.45		87.35	
	13.82		14.65		14.55		12.65	
	»		»		»		»	
Von conc. Schwefelsäure.	absorbirt	Vol. %	17		23		fast alles	
	nicht absorbirt	Vol. %	83		77		Spur	
Menge der Fraction	ccm		100		41		21	
							38	

Sumatra.

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	85.60	85.72	85.02	84.98	86.25	86.13	87.10	87.11
» » H	14.16	14.23	14.98	14.89	14.00	13.95	12.85	12.67
Mittel auf 100 berechnet	C 85.78		85.00		86.04		87.20	
	H 14.22		15.00		13.96		12.80	
	O »		»		»		»	
Von conc. Schwefel-säure	absorbirt Vol. % 23.8		16		28		36	
	nicht absorbirt Vol. % 76.2		84		72		64 ¹⁾	
Menge der Fraction cem	100		54		18		28	

Baku (Bibi-Eibat).

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	86.23	86.20	85.62	—	86.07	—	86.97	—
» » H	13.48	13.49	14.36	—	14.11	—	12.76	—
Mittel auf 100 berechnet	C 86.21		85.64		85.92		86.97	
	H 13.49		14.36		14.08		12.76	
	O 0.30		»		»		0.27	
Von conc. Schwefel-säure	absorbirt Vol. % 77		18		24		fast alles	
	nicht absorbirt Vol. % 23		82		76		Spur	
Menge der Fraction cem	100		15		14		71	

Elsass (Pechelbronn).

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	85.34	85.42	85.10	—	85.14	—	86.10	—
» » H	12.66	12.69	15.08	—	14.67	—	12.34	—
Mittel auf 100 berechnet	C 85.38		84.95		85.14		86.10	
	H 12.68		15.05		14.67		12.34	
	O 1.94		»		0.19		1.56	
Von conc. Schwefel-säure	absorbirt Vol. % 85		14		16		fast alles	
	nicht absorbirt Vol. % 15		86		84		Spur	
Menge der Fraction cem	100		7		10.5		82.5	

¹⁾ Die Analyse dieses Theils ergab 85.47 pCt. Kohlenstoff und 14.53 pCt. Wasserstoff.

Amerika (Pennsylvanien).

			Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
			I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente	C		86.06	—	85.31	85.10	85.33	—	86.80	—
»	H		13.89	—	14.9	14.8	14.65	—	13.19	—
Mittel auf	C	} 100 berechnet	86.10		85.13		85.35		86.80	
	H		13.90		14.87		14.65		13.20	
	O		»		»		»		•	
Von conc. Schwefelsäure	absorbirt nicht absorbirt	Vol. % Vol. %	28 72		16 84		18 82 ¹⁾		35 65	
Menge der Fraction	ccm		100		14		26		60	

Berücksichtigt man, dass die unter 150° siedenden Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (etwa C_5H_{12} — C_9H_{20}) 83.3—84.4 pCt. Kohlenstoff und 16.7—15.6 pCt. Wasserstoff enthalten, die von 150—200° (etwa C_9H_{20} — $C_{12}H_{26}$) 84.4—84.7 pCt. Kohlenstoff und 15.6—15.3 pCt. Wasserstoff, die über 200° siedenden (etwa $C_{12}H_{26}$ — $C_{32}H_{66}$) 84.7 bis 85.3 pCt. Kohlenstoff und 15.3—14.7 pCt. Wasserstoff, während alle Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe 85.7 pCt. Kohlenstoff und 14.3 pCt. Wasserstoff aufweisen, so darf man aus den obigen Analysen den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen wohl die unter 150°, auch noch die bis 200° siedenden Theile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, dass aber in den über 200° siedenden Theilen der Hauptsache nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, womit auch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure übereinstimmt. Es müssen sogar, da der Kohlenstoffgehalt dieser schwersiedenden Theile durchweg nicht unerheblich über denjenigen der Aethylenreihe (85.7 pCt.) steigt (durchschnittlich auf ca. 87 pCt.) nicht unerhebliche Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe als die der Aethylenreihe vorhanden sein. Dabei sind wir uns sehr wohl bewusst, dass durch eine geringe Menge sehr wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe der Gesamtwasserstoffgehalt entsprechend stark heruntergedrückt wird, so dass auf die Natur der vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der Elementarzusammensetzung kein sicherer Schluss zulässig ist. Nur das erachten wir als erwiesen, dass die schwersiedenden Theile des Erdöls, im Gegensatz zu den leichtsiedenden, vorwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

Auf eine nähere Betrachtung der Zusammensetzung höher siedender Theile des Erdöls wurden wir geführt durch die bei der künst-

¹⁾ Die Analyse dieses Theiles ergab 84.73 pCt. Kohlenstoff und 15.27 pCt. Wasserstoff.

lichen Darstellung von Petroleum aus Fetten gemachte Wahrnehmung, dass jede Druckdestillation nicht unerhebliche Mengen Wassers ergab. Nur wenn die Zersetzung der Fettstoffe bezw. Fettsäuren unter blosser Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich geht, können sich blos gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gemische bilden. Spaltet sich auch Wasser ab, so müssen — was ja auch von dem Einen von uns constatirt wurde — ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Da ferner die summarische Zusammensetzung der rohen Erdöle viel mehr mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} übereinstimmt als mit C_nH_{2n+2} , so muss auch der natürliche Bildungsprozess unter erheblicher Wasserabspaltung vor sich gegangen sein. Dass nebenbei auch noch andere Prozesse verlaufen können und thatsächlich verlaufen, ist schon bei verschiedenen Gelegenheiten betont worden und soll hier nur wiederholt werden, um neuen in dieser Frage schon so oft entstandenen Missverständnissen vorzubeugen. Wie sich aus den ursprünglich vorhandenen spezifisch leichteren Kohlenwasserstoffen mit niederer Atomzahl spezifisch schwerere, also solche mit hoher Atomzahl gebildet haben, ist einstweilen noch eine so viel wie offene Frage. Möglich, dass wie schon Le Bel¹⁾ bei Polymerisation von Aethylenen mittels conc. Schwefelsäure ausführte, eine Polymerisirung auch der Kohlenwasserstoffe des ursprünglichen Erdöls durch irgend welche äusseren Einwirkungen statthatte, ein Vorgang auf den der Eine von uns schon vor längerer Zeit hingewiesen hat²⁾, möglich aber auch, dass sie sich, wenigstens theilweise, schon von vornherein gebildet haben. Für letzteres spricht die Thatsache, dass in dem »künstlichen Erdöl« aus Thran schon Schmieröle enthalten sind³⁾.

Vorstehende Untersuchung wird weiter fortgesetzt und es ist insbesondere auch beabsichtigt, im Vacuum destillirte Einzelfractionen der hochsiedenden Oele näher zu untersuchen. Die zahlreichen im Handel zu habenden Schmieröle, von denen wir auch schon eine grössere Anzahl elementaranalytisch geprüft haben, eignen sich für vorstehende Zwecke nicht, weil ihre Darstellung im Grossbetrieb immer unter starker Dissociation vor sich geht und wir in denselben also weitergehende Zersetzungsproducte vor uns haben.

Chem. Laboratorium d. Technischen Hochschule Karlsruhe.

¹⁾ Compt. rend. 73, 499.

²⁾ Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeleisses 1887, Novemberheft.

³⁾ Engler und Singer, diese Berichte 26, 1449.