

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 41.

11. Oktober 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: Bremen, Obernstr. 18. Breslau, Schweidnitzerstr. 11. Chemnitz Sa., Marktäpfchen 3. Dresden, Seestr. 1. Elberfeld, Herzogstr. 38. Frankfurt a. M., Kaiserstr. 10. Halle a. S., Große Steinstr. 11. Hamburg, Alter Wall 76. Hannover, Georgstr. 39. Kassel, Obere Königstr. 27. Köln a. Rh., Hohestr. 145. Leipzig, Petersstr. 19, I. Magdeburg, Breitweg 184. München, Kaufingerstr. 25 (Dombfreiheit). Nürnberg, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. Straßburg I. E., Gießhausgasse 18/22. Stuttgart, Königstr. 11. Wien I, Graben 28. Würzburg, Franziskanergasse 5½. Zürich, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

R. Zaloziecki u. J. Hausmann: Studien über die chemische Zusammensetzung galizischer Erdöle 1761.

J. Scheiber: Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz 1767.

H. Endemann: Die Schellackanalyse 1776.

Referate:

Agrikultur-Chemie 1778; — Starke u. Stärkezucker 1780; — Teerdestillation; organische Präparate u. Halbfabrikate 1780.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerika; — Kolumbien; — Salpeterproduktion; — Japan: Einfuhr pharmazeutischer Präparate; — Die Pfefferminzölindustrie 1793; — Einfuhr von Erzeugnissen der chemischen Industrie über Schanghai im Jahre 1906; — Einfuhr von Erzeugnissen der chemischen Industrie über Hankau im Jahre 1906 1794; — Über die Chininindustrie auf Java; — Der Außenhandel Persiens; — Zum neuen englischen Alkoholgesetz; — England; — London 1795; — Krisis in der belgischen Glasindustrie; — Frankreich: Zollfreie Zulassung von Paraffin; — Wien; — Zur Schwefelkrise; — Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das II. und III. Quartal 1907 1796; — Änderung der Anlage B. der Eisenbahnverkehrsordnung; — Bericht über die Tätigkeit des Lehrinstituts für die Seifenindustrie von Dr. Davidsohn und Dr. Jungmann, Berlin; — Berlin; — Köln; — Dresden; — Handelsnotizen 1797; — Dividenden 1798; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Jahresversammlung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker 1799; — Industrielle Gesellschaft zu Mühlhausen i. E.; — Verein für Gas- und Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn und Deutscher Verein für Gasindustrie und Beleuchtungswesen in Böhmen; — Kongreß des Iron and Steel Institute zu Wien 1800; — Canadian Pharmaceutical Association; — Personal- und Hochschulnachrichten 1801; — Büchersprechungen 1802; — Patentlisten 1803.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen und Anhalt: Dr. Walter Roth: „Die Chemie in ihren Beziehungen zu den sogen. Geisteswissenschaften und zur Kunst“; — Dir. Dr. Föhr: „Die Fabrikation von Lithopone“ 1808.

Studien über die chemische Zusammensetzung galizischer Erdöle.

Von Prof. R. ZALOZIECKI
und Dr. JOACHIM HAUSMANN.

(Mitteilung aus der Versuchsstation für die Petroleum-industrie in Lemberg.)

Bei unseren Arbeiten in der Landesversuchsstation für Petroleumindustrie in Lemberg begegneten wir der Anfrage von privater Seite, woran es liege, daß die Fabrikation von nicht entzündlichem Petroleum aus einer gewissen Sorte galizischen Rohöls riesige Schwierigkeiten bereite, trotz sehr weitreichender Einengung der betreffenden Fraktion. Unter vielen Ursachen dessen erschien uns wahrscheinlich auch die, daß jenes Rohöl in den betreffenden Fraktionen große Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalte, und da die Spannung ihrer Dämpfe größer ist, als die der Dämpfe anderer, im Rohöl enthaltener Kohlenwasserstoffe, wäre es nicht ausgeschlossen, daß diese Dämpfe die größere Entflammbarkeit des Petroleums bedingen. Obwohl wir diese Vermutung, als nicht ganz unzutreffend, später fallen gelassen haben, so zeigten doch Versuche, die in dieser Richtung mit verschiedenen Rohölmarken durchgeführt wurden, so große Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, daß ein weiteres Eingehen auf diese Sache der Mühe wert erschien.

Vor Anführung der Resultate unserer Versuche seien die wichtigsten einschlägigen Arbeiten zitiert.

Als erste Arbeiten in dieser Beziehung sind die von Müller und Warren de la Rue über Rohöl von Burmah¹⁾, sowie diejenige von Pebal und Freund über galizisches Rohöl²⁾ zu erwähnen. Sie wiesen die Anwesenheit von Benzol, Toluol, Xylol und Cumol in den einzelnen Rohölarten nach. Bussenius und Eisenstock³⁾ untersuchten das hannoversche Rohöl auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Schorlemér⁴⁾, das pennsylvanische und bestätigten die Anwesenheit aller bis dahin ermittelten Kohlenwasserstoffe. Außer diesen sind noch die Arbeiten von Engler und Bock⁵⁾, von Engler⁶⁾, Markownikoff und Ogloblin⁷⁾, Markownikoff⁸⁾, Doroschenko⁹⁾, die letzten vier über kaukasische Rohöle, Lachowicz¹⁰⁾ und Pawłowski¹¹⁾ über galizische Rohöle zu nennen. In den letzten

1) J. prakt. Chem. **70**, 300.

2) Liebigs Ann. **115**, 19.

3) Liebigs Ann. **113**, 151.

4) Chem. News **7**, 157 (1883).

5) Berl. Berichte **18**, 2234.

6) Chem. Ind. **5**, 189 (1882).

7) Berl. Berichte **16**, 1875.

8) Liebigs Ann. **234**, 89.

9) Berl. Berichte **18**, Ref. S. 662.

10) Liebigs Ann. **220**, 188; Berl. Berichte **16**, 2663.

11) Berl. Berichte **18**, 1916.

Jahren arbeiteten Ponzi¹²⁾ und Edelenau¹³⁾ über rumänische Rohöle, und speziell Zaloziecki und Frasch¹⁴⁾, sowie Zaloziecki¹⁵⁾ über die niedriger siedenden Fraktionen des Rohöls von Kryg (Galizien). Es steht also die vorliegende Arbeit in mittelbarem Zusammenhang mit den letztgenannten und beschäftigt sich, wie jene, mit der Untersuchung der Benzinfaktion, jedoch im Gegensatz zu ihnen trachteten wir, in den Kreis der Untersuchungen möglichst alle galizischen Rohölarten einzubeziehen und das ganze bis 150° siedende Benzin.

An Methoden der Untersuchung des Rohöls auf die Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen haben wir zwei angewendet¹⁶⁾. Mit rauchender Schwefelsäure (10—20% SO₃) haben wir die gegebene Fraktion sulfuriert und die Sulfoverbindungen durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zerlegt oder mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zu gleichen Teilen nitriert. Zwecks genauerer Isolierung und Untersuchung der einzelnen Individuen wurde das Rohöl vorerst in den Grenzen bis 100, 120, 150, 200, 250° destilliert, und diese Fraktionen wurden noch einmal mit Hilfe eines fünfkugeligen, nicht isolierten Dephlegmators mit Glaskugeln bis 100, 120, 150° und mit Hilfe eines zweikugeligen bis 200 und 250° redestilliert. Dann erst wurden die so vorbereiteten Fraktionen sulfuriert resp. nitriert.

Zur Sulfurierung nahmen wir rauchende Schwefelsäure im Verhältnis von 20—30% der betreffenden Fraktion und mit 10—20% SO₃ (je nach der Fraktion: höher siedende mit kleinerer Menge) und mischten beide Flüssigkeiten miteinander, zwecks gründlicher Einwirkung, 12—14 Stunden lang mit Hilfe des Wittschen Mischarapparates, getrieben durch Raabes Wasserturbine. Die so erhaltene Auflösung von Sulfoverbindungen, Äthern und anderen Körpern in Schwefelsäure haben wir zwecks Trennung der Sulfoverbindungen vom Säureüberschuß wie folgt behandelt: Durch starke Verdünnung der Säure mit Wasser wurden viele teerige (?) Körper ausgeschieden, die sich auf der Oberfläche der Säure sammelten und hauptsächlich aus durch die konz. Schwefelsäure polymerisierten Körpern bestanden. Danach wurde pulverisiertes Barium- oder Calciumcarbonat so lange zugesetzt, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhörte; die erhaltene Flüssigkeit wurde dekantiert und der Bodensatz mehrmals mit heißem Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden auf dem Bad bis zur Trockne abgedampft, und es verblieben die Baryt- oder Kalksalze der Sulfoverbindungen, die dann aus einer Retorte mit auf 200° überhitztem Wasserdampf und in Anwesenheit mäßig konz. Schwefelsäure destilliert wurden, wobei die Sulfsäuren¹⁷⁾ unter Entwicklung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zerfallen. Im weiteren Verlauf der Arbeiten haben wir die Sulfoverbindungen nicht

¹²⁾ Ann. scient. de l'université de Jassy, 1900.

¹³⁾ Bull. soc. Chim. [3] 23, 382.

¹⁴⁾ Berl. Berichte 25, 386 (1902).

¹⁵⁾ Berichte der Krakauer Akademie der Wissenschaften 1903, 128—137.

¹⁶⁾ Markownikoff und Ogloblin in Liebigs Ann. ibid.

¹⁷⁾ Berl. Berichte 19, 92 (1886).

mehr in Form von Bariumsalzen ausgeschieden, sondern zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf direkt die Schwefelsäure verwendet, die bei der Sulfurierung der einzelnen Fraktion resultierte. Diese von Kolbe¹⁸⁾ angegebene und von Armstrong und Müller¹⁹⁾ für verschiedene Kohlenwasserstoffe ausgearbeitete Methode läßt sich in vielen Fällen vorteilhaft anwenden, und obwohl verschiedene Sulfosäuren andere Temperaturen benötigen, um aus ihnen aromatische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, so zerlegen sie sich doch bei der Destillation bei ca. 200—220° fast alle unter Regenerierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Methode hat aber auch ihre schwachen Seiten, die Ausbeute der regenerierten Kohlenwasserstoffe ist nämlich nicht eine besonders gute, weil ein Teil der Sulfoverbindungen in Bisulfoverbindungen übergeht, die sehr beständig sind und bei Destillation mit überhitztem Wasserdampfe keiner Veränderung unterliegen²⁰⁾. Aus diesem Grunde verwendeten auch Friedel und Crafts²¹⁾ nicht Schwefelsäure zur Zerlegung der Bariumsalze, sondern destillierten durch überhitzten Wasserdampf die Alkalialze der Sulfosäuren, mit großem Überschuß Phosphorsäure von 60° Bé. Um dies zu vermeiden, haben wir die bezüglichen Fraktionen zu nitrieren versucht und die so erhaltenen Resultate mit den durch Sulfurierung resultierenden verglichen. Da nun diese beiden Verfahren genügend gleiche Resultate zeitigen, haben wir danach die beschwerliche Sulfurierung unterlassen. Die Destillate wurden also auf die Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Nitrierung mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure geprüft. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe haben wir vor der Nitrierung nicht ausgeschieden, nachdem wir uns durch die Bromreaktion überzeugt haben, daß nur Spuren dieser Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Fraktionen vorhanden waren. Wir haben nämlich Brom so lange zugefügt, als es sich noch entfärbte, und bis der Bromwasserstoff als Zeichen der Bromierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe sich zu entwickeln begann; gewöhnlich genügten 1—2 Tropfen Brom. Wenn aber größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion vorkamen, haben wir sie durch Hinzufügen einiger Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure ausgeschieden. Die Nitrierung wurde so ausgeführt, daß der genau abgegrenzten Fraktion unter starker Kühlung mit Wasser nach und nach die in gleichem Verhältnis gemengten Säuren hinzugesetzt und hierbei die beiden Flüssigkeiten genau miteinander gemischt wurden. Unter eintretender Erwärmung schieden sich die Nitroprodukte in Form eines orangefarbenen oder dunkleren Öles aus. Die Säuren wurden zugesetzt, so lange die Menge der Nitroproduktenschicht sichtlich zunahm, oder die Temperatur stieg. Nach beendeter Reaktion waren die Flüssigkeiten in drei Schichten getrennt: die untere bestand aus Abfallsäure, in der noch ca. 3—5% vor-

¹⁸⁾ Berl. Berichte 19, 92 (1886).

¹⁹⁾ Chem. Soc. 1884, I, 148—153; Berl. Berichte 17, Ref. 524.

²⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 109, 95—99.

²¹⁾ Berl. Berichte 22, Ref. 177.

wiegend Dinitroverbindungen aufgelöst waren, die mittlere größtenteils aus Mononitroverbindungen, die obere aus der betreffenden Rohölfraktion. Letztere war nach der Nitrierung immer gelb gefärbt, einesteils wegen darin aufgelöster Stickstoffoxyde, anderen teils wieder wegen sehr geringen Gehalts an Nitroverbindungen, deren Auflösungsfähigkeit mit der Temperaturzunahme steigt. Mitunter konnte man bei der Nitrierung wahrnehmen, daß trotz sichtlicher Reaktion das Öl eine Zeitlang in der Lösung der betreffenden Fraktion verblieb und erst durch eine kräftige Erschütterung oder Abkühlung plötzlich aus der Lösung als ein sich zusammenballendes Wölkchen ganz herausfiel.

Was die Untersuchung der erhaltenen Produkte anbelangt, so handelt es sich in vorliegender Arbeit lediglich um die bis 150° siedenden Kohlenwasserstoffe, das sind Benzol, Toluol und die Xyrole. Die Untersuchung dieser Produkte machte also keine Schwierigkeiten, obwohl sie recht lange Zeit in Anspruch nahm. Wir erachteten es deshalb für überflüssig, die aromatischen Kohlenwasserstoffe in jedem Rohöl getrennt zu identifizieren, trotzdem taten wir es anfänglich in einigen Fällen, um uns über den Gehalt an den einzelnen Kohlenwasserstoffen zu vergewissern. Im weiteren Verlauf unserer Arbeit sammelten wir alle, aus den verschiedenen Rohölarten erhaltenen Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und trachteten, diese zu identifizieren. In einigen Fällen wieder destillierten wir die Benzinfraktionen noch einmal unter Zuhilfenahme des fünfkugeligen Dephlegmators, wobei wir sie in solchen Grenzen sammelten, daß in dieser Weise die in betreffender Fraktion vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe getrennt wurden. So wurde das bis 150° siedende Benzin in folgende Fraktionen geteilt: 1. Vom Siedebeginn bis 60°, 2. 60—80°, 3. 80—100°, 4. 100 bis 120°, 5. 120—150°. In dieser Weise haben wir Fraktionen gesammelt, deren Zusammensetzung folgende war: In der ersten, zweiten und dritten vorwiegend Benzol, in der dritten und vierten Toluol, in der vierten und fünften Xyrole. Die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe dieser Methode war jedoch, wie wir uns bald überzeugten, trotz der langsamen Destillation mittels Dephlegmators, eine sehr unvollkommene. Denn es bildeten sich bei der Destillation Gemische von höher und niedriger siedenden Dämpfen, die zusammen um vieles tiefer destillierten, als die höher siedenden Dämpfe. Ganz identische Fälle haben Young²²⁾, Marckownikoff²³⁾ und Ponzi²⁴⁾ beobachtet, die die Anwesenheit von Dinitrobenzol nach Nitrierung der bei ca. 50—70° siedenden Fraktionen nachwiesen²⁵⁾, und noch auffallender waren die Beobachtungen Zalozieckis (ibid.). So z. B. gibt das Rohöl von Wielopole (spez. Gew. 0,8556 bei 15°) ein Benzin, das in folgende Fraktionen zerfällt:

²²⁾ J. chem. Soc. **73**, 305.

²³⁾ Liebigs Ann. **301**, 169.

²⁴⁾ Ann. scientif. de l'université de Jassy 1900, S. 25.

²⁵⁾ Siehe auch Jackson u. Young in J. chem. Soc. **73**, 922 (1898) und Zaloziecki (ibid.), der schon in einer bei ca. 40° siedenden Fraktion Benzol gefunden hat.

Siedegrenze	Ausbeute in Gewichtsprozenten des Rohöls gerechnet	Spez.-Gew. bei 15°
23—60°	1,9 %	0,6552
60—80°	1,57%	0,7164
80—100°	2,57%	0,7370
100—120°	1,7 %	0,7569
120—150°	1,8 %	0,7767

Die erste, bis 60° siedende Fraktion sollte dem Siedepunkt gemäß überhaupt keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten, da der niedrigste, Benzol, erst bei 80° siedet. In Wirklichkeit zeigte es sich, daß bei Nitrierung aus dieser Fraktion Nitroprodukte in der Menge von 3% der gebrauchten Fraktion sich ausschieden in Form eines Öles, das reines Nitrobenzol war (Siedepunkt 209°). Aus der in kaltes Wasser geschütteten Säure schieden sich 0,75% der Fraktion als Krystallchen aus, die nach dreimal wiederholter Umkrystallisierung aus Alkohol die langen, charakteristischen Nadeln des Dinitrobenzols vom Schmelzpunkte 90° (91°) gaben.

Desgleichen haben wir die dritte, von 100—120° siedende Fraktion auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe untersucht, diesmal durch Sulfurierung. Vierundzwanzig Stunden lang haben wir diese Benzinfraktion mit 25% rauchender Schwefelsäure von 20% SO₃ mittels des Wittschens Mischers gerührt. Die erhaltenen Sulfoverbindungen wurden mittels Bariumcarbonats vom Schwefelsäureüberschuß getrennt und die Bariumsalze der Sulfoverbindungen aus der Retorte in Gegenwart von Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf destilliert²⁶⁾. Auf diese Weise resultierte ein Öl in der Menge von 11,5% des verbrauchten Benzens, welches Öl stark lichtbrechend, aromatisch war, zwischen 80—140° siedete, sich ganz zu 14,5% Nitroöl nitrierte. Dieses Öl haben wir zuerst der Wasserdampfdestillation unterworfen, dabei gingen 29,3% eines Destillates über, das, auf das ganze Öl gerechnet, aus 3,5% Nitrobenzol, 20,7% Mononitrotoluol und 2,6% Mononitroxylol bestand; das nicht übergegangene Destillat bestand hauptsächlich aus Dinitro- und teilweise auch Mononitroprodukten dieser drei Kohlenwasserstoffe.

Wie man also sieht, genügte auch in diesem Falle die Fraktionierung des Benzens nicht zur Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, was hier insofern weit schwieriger ist, als wir es mit einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu tun haben, wovon die aromatischen die größte Dampfspannung besitzen. Aus diesem Grunde haben wir auch später die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht getrennt in jedem Rohöl qualitativ bestimmt, sondern alle Nitroverbindungen zusammengemischt und diese dann zu identifizieren gebracht.

Gehen wir nun zu den hierbei angewendeten Methoden über.

Die erhaltene Flüssigkeit, aus der mitunter krystallinische, für sich untersuchte Nitroprodukte herausfielen, haben wir zuvörderst mit Wasser, dann mit Natronlauge gewaschen, schließ-

²⁶⁾ Kolbe, loc. cit.

lich der Wasserdampfdestillation unterworfen, letzteres durch Hindurchtreiben eines starken Dampfstromes. So gelang es uns, gewisse Nitroprodukte teilweise voneinander zu trennen²⁷⁾, denn am schnellsten destillierte das Nitrobenzol über, dann ein Gemenge von Nitrobenzol und Nitrotoluol usw. Wenn wir also eine genügende Menge der Fraktion aufzufangen vermochten, gelang es auf diese Weise gewiß, Bestandteile zu gewinnen, die ausschließlich aus chemischen Individuen bestanden. Die so erhaltenen Fraktionen wurden getrocknet und wieder destilliert, und ein Teil der verbliebenen, durch die Dämpfe nicht abgetriebenen Flüssigkeit krystallisierte gewöhnlich, der übrige Teil wurde neuerdings destilliert. Unter Zuhilfenahme dieses zeitraubenden Verfahrens vermochten wir teilweise aus dem Gemenge einzelne weitere Bestandteile abzuscheiden. Mitunter bildeten sich derart komplizierte Gemische, daß es trotz der verschiedensten Verfahren unmöglich war, die einzelnen Körper voneinander zu trennen. Es gelang uns schließlich, Nitrobenzol, m- und p-Dinitrobenzol (aus der Lösung in der Säure), o- und p-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol zu scheiden. Außerdem haben wir die Anwesenheit größerer Mengen Xylools in Form von 4, 1, 3-Nitroxylol nachgewiesen, das mit den Wasserdämpfen überging und bei ca. 250° siedete, gleichfalls durch Nitrierung der Xyloolfaktion auf heißem Wege und seine Verwandlung auf diese Weise in Trinitro-m-xylol mit dem Schmelzpunkt 174°. Wir möchten noch darauf aufmerksam machen, daß wir uns nicht lediglich auf die Bestimmung des Siede- oder Schmelzpunktes der betreffenden Verbindung beschränkt, sondern auch deren charakteristische Reaktionen durchzuführen getrachtet haben. So z. B. haben wir das Nitrobenzol in Anilin (Siedepunkt 184°) übergeführt und mit letzterem die charakteristischen Reaktionen mit Kaliumbichromat und Chlorkalk vorgenommen. Die zwischen 200 und 215° siedende Fraktion haben wir in Fuchsin umgewandelt, außerdem die bei ca. 218° siedende Fraktion mit Zinn und Salzsäure reduziert. Aus der Lösung haben wir mit Kalilauge die freie Base ausgeschieden, die hauptsächlich bei 197° (o-Tolidin) siedete und durch Kochen mit Essigsäure kleine Krystalle mit dem Schmelzpunkt 110° (Acet-o-toluid) erhalten. Überdies haben wir die Anwesenheit von o-Tolidin nachgewiesen durch Auflösen in Äther, Einleiten von gasförmiger Salzsäure und Umkristallisieren des erhaltenen Chlorwasserstoffsalzes aus einer kleinen Menge konz. Salzsäure. Auf diese Weise erhaltene Krystallchen wiesen den Schmelzpunkt von 214° auf; das salzaure o-Tolidin schmilzt bei 215°. Die zwischen 230 und 240° siedende Fraktion enthielt vorwiegend p-Nitrotoluol. Aus dem Rückstand schieden sich nach Abtreiben mit Wasserdämpfen in großer Menge Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 70—71° aufwiesen — 2,4-Dinitrotoluol schmilzt bei 70,5°.

Soviel über die chemische Identifizierung der erhaltenen Nitroverbindungen; wir geben nun noch die Menge der aus den bestimmten Fraktionen der einzelnen galizischen Erdöle erhaltenen Nitrover-

bindungen, sowie die Fraktionierungsergebnisse der einzelnen Produkte.

Wir haben die Benzine der folgenden Rohöle auf das Vorkommen der aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht:

	Spez.-Gew. bei 15°
1. Rohöl aus Wielopole	0,8599
2. „ „ Tarnawa dolna	0,8255
3. „ „ Zagorz	0,9072
4. „ „ Rogi	0,8223
5. „ „ Potok	0,8013
6. „ „ Wankowa	0,8450
7. „ „ Bitkow (leichtes).	0,7645
8. „ „ Bitkow (schweres)	0,8215
9. „ „ Pasieczna	0,8050
10. „ „ Schodnica.	0,8230
11. „ „ Urycz.	0,8720
12. „ „ Pagorzany	0,8260
13. „ „ Boryslaw	0,8460

1. Wielopole. Nitriert wurden 5 Fraktionen, und zwar

- a) zwischen 23—60° siedend
- b) „ 60—80° „
- c) „ 80—100° „
- d) „ 100—120° „
- e) „ 120—150° „

Gefunden wurden in Fraktion a) 3,73%, in b) 10,15%, in c) 22,17%, in d) 15,0% und in e) 16% aromatischer Kohlenwasserstoff in Form von Nitroprodukten auf die gegebene Fraktion prozentuell umgerechnet. In den Fraktionen, in welchen die Menge der Nitroprodukte angegeben ist, beträgt der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen mehr als die Hälfte der Nitroverbindungen. Von dieser, sowie von den meisten der folgenden Benzingattungen haben wir mittels Pyknometer die spez. Gewichte vor und nach der Nitrierung bestimmt, zu welchem Zwecke eine gründliche Reinigung der Fraktion nach der Nitrierung vorgenommen und eine darauffolgende Fraktionierung ausgeführt wurde. In den betreffenden Tabellen sind auch die Prozentgehalte der einzelnen Fraktionen, auf Rohöl berechnet, aufgenommen worden.

Die spez. Gewichte sind nach der Nitrierung selbstverständlich geringer befunden worden als vor derselben, da ja bekanntlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe von sämtlichen in den niedriger siedenden Fraktionen auftretenden Kohlenwasserstoffen die höchsten spez. Gewichte besitzen. Durch die vergleichende Bestimmung der spez. Gewichte vor und nach der Nitrierung wollten wir nicht diese bekannte Tatsache demonstrieren, sondern wir wollten uns durch Vergleichung der spez. Gewichte derselben Fraktionen, aber verschiedener Rohöle nach der Nitrierung überzeugen, ob eine Analogie in der Zusammensetzung, die sich in einer angeneherten Gleichheit des spez. Gew. derselben Fraktionen verschiedener Rohöle offenbaren würde, besteht. Wie man jedoch aus den letzten Rubriken der einzelnen Tabellen, die folgen, sieht, sind die Zahlen sehr verschieden, selbst für Fraktionen, bei denen auf dem Wege physikalischer Veränderung des natürlichen Rohöles (Verdunstung) eine Verschiedenheit nicht mehr anzunehmen war. Wir können daraus nur den Schluß ziehen, daß

²⁷⁾ Siehe Lazarus, Berl. Berichte 18, 577.

galizische Rohöle verschieden zusammengesetzt sind.

1. Tabelle für Wielopole.

Siedegrenzen	Ausbeute an Gewichtsprozenten auf Rohöl	Spezif. Gewicht vor der Nitrierung	Spezif. Gewicht nach der Nitrierung
23— 60°	1,90%	0,6552	0,6419
60— 80°	1,57%	0,7164	0,6781
80—100°	2,57%	0,7370	0,7121
100—120°	1,7 %	0,7569	0,7373
120—150°	1,8 %	0,7767	0,7569

2. Tarnawa dolna. Es schieden sich bei der Nitrierung 12,53% Nitroprodukte, auf die Fraktion gerechnet, ab. Aus einer zweiten, vom Beginn bis 150° siedenden Fraktion wurden 28,7% erhalten, dabei änderte sich das spez. Gew. dieser Fraktion von 0,7437 (15°) in 0,7365 (15°) nach der Nitrierung, und nach wiederholter Destillation mit dem fünfkugeligen Dephlegmator bis 150° in 0,726 (15°).

2. Tabelle für Tarnawa dolna.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen		Spezifisches Gewicht	
	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung
— 60°	2,1%	1,53%	0,6770	0,6759
60— 80°	4,2%	2,74%	0,7119	0,7074
80—100°	8,2%	4,47%	0,7570	0,7379
100—120°	6,4%	3,13%	0,7590	0,7573
120—150°	5,1%	1,59%	0,7968	0,7588

3. Zagorz. Aus der vom Beginn bis 100° siedenden Fraktion schieden sich 10,1% und aus der vom Beginn bis 150° siedenden 17,87% Nitroprodukte aus, auf die gegebene Fraktion bezogen, wobei das spez. Gew. von 0,7399 auf 0,736 bei 15° sank.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	1,28%	0,6673	0,6573
60— 80°	0,88%	0,7171	0,7163
80—100°	1,97%	0,7434	0,7379
100—120°	1,82%	0,7591	0,7573
120—150°	1,74%	0,7741	0,7586

4. Rogi. Die vom Beginn bis 100° siedende Fraktion gab 10,7%, die vom Beginn bis 150° siedende 28,8% Nitroprodukte der gegebenen Fraktion. Das spez. Gew. der zweitgenannten änderte sich von 0,7332 in 0,723.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	1,7 %	0,6772	0,6615
60— 80°	3,1 %	0,7072	0,6975
80—100°	6,25%	0,7324	0,7272
100—120°	5,65%	0,7491	0,7412
120—150°	5,1 %	0,7644	0,7609

5. Potok. Aus der vom Beginn bis 150° siedenden Fraktion (spez. Gew. 0,727) wurden an Nitroprodukten 28,8% der betreffenden Fraktion ausgeschieden, das spez. Gew. änderte sich hierbei in 0,7196. Der Benzinverlust bei der Nitrierung, der uns den Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in dieser Fraktion direkt angibt, betrug 14,18%.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen		Spezifisches Gewicht	
	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung
— 60°	1,5 %	1,5 %	0,6765	0,6577
60— 80°	5,07%	4,00%	0,7161	0,6974
80—100°	6,41%	6,35%	0,7376	0,7186
100—120°	6,34%	5,00%	0,7479	0,7378
120—150°	4,62%	4,25%	0,7581	0,7570

6. Wankowa. Die bis 100° siedende Fraktion ergab bei Nitrierung 25,26% Nitroprodukte, der Benzinverlust betrug 18%. Die zweite, von Anfang bis 150° siedende Fraktion gab 37,1% bei 20,2% Benzinabgang. Das spez. Gew. war vor Nitrierung 0,7628, nachher 0,7502 (bei 15°). Die Änderungen in den spez. Gew. der einzelnen Fraktionen sind in folgender Tabelle angegeben :

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen		Spezifisches Gewicht	
	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung	vor Ni-trierung	nach Ni-trierung
— 60°	0,83%	0,05%	0,6878	0,6763
60— 80°	3,8 %	3,23%	0,7219	0,7178
80—100°	9,45%	6,64%	0,7614	0,7572
100—120°	6,58%	3,3 %	0,7763	0,7759
120—150°	3,96%	3,43%	0,7911	0,7775

7. Bitkow, leichtes. Zur Nitrierung wurde ein Benzin vom spez. Gew. 0,7214 bei 15° genommen. Es schieden sich 24,4% Nitroprodukte, auf die genommene Fraktion berechnet, aus. Das Benzin änderte sein spez. Gew. auf 0,712.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	3,45%	0,6565	0,6479
60— 80°	5,9 %	0,6935	0,6801
80—100°	10,3 %	0,7237	0,7107
100—120°	10,00%	0,7380	0,7262
120—150°	9,55%	0,7503	0,7401

8. Bitkow, schweres. Das bei 15° gesammelte Benzin schied bei der Nitrierung 10,8% Nitroprodukte ab, die spez. Gew. der einzelnen Fraktionen erlitten folgende Änderungen :

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	0,63%	0,6574	0,6532
60—80°	0,78%	0,6876	0,6858
80—100°	1,19%	0,7273	0,7088
100—120°	1,17%	0,7470	0,7249
120—150°	1,28%	0,7665	0,7373

Zu bemerken ist noch, daß wegen der geringen Flüssigkeitsmenge nur bis 140° destilliert wurde.

9. *Pasieczna*, leichtes. Bei der Nitrierung des vom Beginn bis 150° aufgefangenen Benzin schieden sich 28,25% Nitroprodukte ab. Das spez. Gew. war vor Nitrierung 0,7303, nachher 0,719. Die Änderungen der einzelnen spez. Gew. gibt die nachstehende Tabelle an.

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	1,7 %	0,6596	0,6501
60—80°	5,5 %	0,6890	0,6795
80—100°	11,59%	0,7231	0,7094
100—120°	12,3 %	0,7402	0,7247
120—150°	11,3 %	0,7599	0,7395

10. *Schodnica*. Nitriert wurden zwei Benzinfractionen dieser Marke. Die erste, bis 100° gesammelte Fraktion gab nitriert 11,9 Gew.-% an Nitroprodukten, die zweite bis 150° (spez. Gew. 0,7313 bei 15°) lieferte 25,6%, auf die verbrauchte Fraktion bezogen, wobei das spez. Gew. des unveränderten Benzin 0,723 betrug. Nach Fraktionierung des nitrierten Benzin erfuhrt das spez. Gew. der einzelnen Fraktionen die folgenden Änderungen :

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	1,08%	0,6616	0,6572
60—80°	3,19%	0,7011	0,6794 (bis 80°)
80—100°	2,84%	0,7372	0,7274
100—120°	3,12%	0,7463	0,7463
120—150°	3,2 %	0,7657	0,7631

11. *Urycz*. Das bis 100° siedende Benzin wurde nitriert und ergab an Nitroprodukten bloß 4,9 Gew.-%.

12. *Pagorzyna*. Das vom Beginne bis 100° siedende Benzin (spez. Gew. 0,7412) ergab nitriert 40% Nitroprodukte, auf das angewendete Benzin bezogen. Der Benzinabgang bei der Nitrierung, der uns direkt die Menge der in dieser Fraktion vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe angibt, belief sich auf 21,9 Gew.-%. Das spez. Gew. des Benzin nach Nitrierung betrug 0,7168.

13. *Boryslaw*. Die bis 100° siedende Ben-

zinfraktion gab 12,98% Nitroprodukte, die vom Beginn bis 150° siedende (spez. Gew. 0,7376) gab nitriert 34,8% Nitroprodukte, bezogen auf das Gewicht der verwendeten Fraktion. Das verbliebene Benzin hatte 0,7266 spez. Gew. und 0,7172 nach wiederholter Destillation im Dephlegmator bis 150°. Der Benzinverlust bei der Nitrierung der bis 150° siedenden Fraktion betrug 17,2 Gew.-%. Die spez. Gewichte der einzelnen Fraktionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Siedegrenzen	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf Rohöl bezogen	Spezifisches Gewicht vor Nitrierung	Spezifisches Gewicht nach Nitrierung
— 60°	0,55%	0,6677	0,6572
60—80°	1,08%	0,7063	0,6970
80—100°	1,55%	0,7311	0,7177
100—120°	1,59%	0,7492	0,7374
120—150°	0,9 %	0,7671	0,7569

Aus diesen Untersuchungen, die in manchen Punkten noch lückenhaft sind, folgt die jedenfalls sehr bemerkenswerte Tatsache, daß die galizischen Rohöle sehr reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, wenigstens bezieht sich das auf die untersuchten niedrig (bis 150°) siedenden Anteile. In vereinzelten Fällen wurden (Rohöl von Pagorzyna) in einer Fraktion 40% Nitroprodukte gefunden, was sich indirekt durch den Nitrierungsverlust auf 21,9% aromatische Kohlenwasserstoffe berechnet. Von den bekannten anderen Rohölarten besitzt nur das rumänische Rohöl nach den Untersuchungen von Poniatowski, Edeleanu und Filitti größere Mengen Benzolkohlenwasserstoffe, während in den russischen, amerikanischen, deutschen und indischen der Gehalt daran nicht so bemerkenswert ist, zum mindesten fehlen diesbezügliche Angaben. Wir haben dabei in den galizischen und rumänischen Erdölen mit einem anderen Typus der Erdöle, den man als den aromatischen bezeichnen kann, zu tun, und mit dieser Tatsache soll unserer Ansicht nach auch in der Praxis gerechnet werden.

Wir haben versucht, zwischen dem Vorkommen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und den anderen Bestandteilen in den Erdölen einen Zusammenhang herauszubringen, doch ist diese Frage vorerst nicht zu entscheiden; es fehlen erstens mehrere notwendige Bestimmungen, andererseits sind die Mischungsverhältnisse der wichtigsten in Rohöl auftretenden Körpergruppen noch zu wenig genau festgestellt, um bestimmte Folgerungen daraus abzuleiten, immerhin drängt sich uns eine Beobachtung auf, die wir vorerst nur in einer sehr reservierten Form andeuten möchten. Es ist das ein vielleicht nur zufälliges Zusammenfallen eines größeren Paraffingehaltes mit den gefundenen größeren Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Rohölarten.

Stellen wir die gefundenen Mengen Nitroprodukte in einer Tabelle zusammen und daneben den für diese Rohöl speziell gefundenen Paraffingehalt :

Bezeichnung des Bohöles	Spez. Gewicht bei 15°	Menge der Nitro- produkte in		Paraffin- gehalt %
		Faktion —100° %	Faktion —150° %	
Wielopole . .	0,8539	10,15	22,17	0,3
Tarnawa dolna	0,8255	12,53	28,7	0,8
Zagorz. . . .	0,9072	10,10	17,87	0,5
Rogi	0,8223	10,7	28,80	0,6
Potok	0,8013	—	28,80	0,2
Wankowa . .	0,8450	25,26	37,1	3,0
Bitkow, schwer	0,8215	—	10,8	0,3
Bitkow, leicht	0,7646	—	24,4	0,0
Pasieczna . .	0,8050	—	28,25	0,0
Schodnica . .	0,8230	11,9	25,60	1,0
Urycz	0,872	4,9	—	0,0
Pagorzany . .	0,826	40,00	—	10,5
Boryslaw . .	0,846	12,98	34,8	7,5

so ist ein gewisser Parallelismus zwischen dem hohen Paraffingehalt und dem größeren Gehalt an gefundenen Nitroprodukten (aromatischen Kohlenwasserstoffen) nicht zu verkennen. Man braucht nur da die paraffinreichsten Erdöle Pagorzany, Boryslaw und Wankowa zu vergleichen, die den größten Gehalt an Nitroprodukten geliefert haben, andererseits das paraffinfreie Rohöl von Urycz, das in der Fraktion bis 100° den minimalsten Gehalt an Nitroprodukten ausgewiesen hat. Doch ist diese Erscheinung noch nicht maßgebend, schon aus dem Grunde, weil ja die Mengenverhältnisse der verschiedenen Fraktionen bei den einzelnen Rohölen sehr verschieden sind, und die Prozentverhältnisse der Angaben für die Nitroprodukte resp. aromatischen Kohlenwasserstoffe nur relativen Wert haben. Eine Umrechnung in absolute Angaben ist nachträglich nicht mehr möglich, weil wir auf ähnliche Folgerungen beim Beginn unserer Arbeit nicht gefaßt waren und daher die absoluten Mengenverhältnisse der einzelnen Benzinfractionen nicht festgestellt haben; das erklärt auch die anderen Lücken in dem Untersuchungsmaterial, die wir in einer späteren Veröffentlichung auszufüllen bestrebt sein werden.

Über die Entwicklung der Lehre von der Valenz.

Von JOH. SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. d. 7./8. 1907.)

Wie fast alle chemischen Theorien ist auch die Valenzlehre erst nach Übertragung der Atomhypothese auf chemische Verhältnisse möglich gewesen, und es ist kein bloßer Zufall, daß diejenige Entdeckung, welche der Atomenlehre überhaupt Eingang in die Reihe der chemischen Hypothesen verschaffte, nämlich das Gesetz der Multiplen, auch den Keim der Valenzlehre bereits in sich barg. Freilich waren Dalton, der geniale Schöpfer chemischer Atomistik, sowie seine Zeitgenossen noch weit entfernt von dieser Erkenntnis. Galt es doch auch, zunächst ganz andere Aufgaben zu lösen,

nach deren Erledigung erst die notwendigen Grundlagen für die Valenzlehre gegeben waren.

Die brennendste Streitfrage am Beginn des 19. Jahrhunderts war die nach der Art und Weise, wie sich die Atome miteinander vereinigen. Durch das Studium elektrischer Vorgänge war Davy¹⁾ hierüber zu der Ansicht gelangt, daß ein bei der gegenseitigen Berührung der Atome entstehender elektrischer Gegensatz die bestimmende Veranlassung sei; seine Meinung drang indes nicht recht durch, besonders deshalb nicht, weil Berzelius²⁾ schon kurze Zeit später, 1812, eine Hypothese aufstellte, welche bedeutend umfassender war. Berzelius ging dabei von der Annahme aus, daß jedem Atom eine ihm eigentümliche elektrische Polarität zukäme, die in mindestens zwei Polen von verschiedener Intensität und verschiedenem Vorzeichen konzentriert sei. Nur die überwiegende elektrische Kraft sollte nach außen hin in Erscheinung treten, so also, daß das betreffende Atom trotz der verschiedenen Ladungen doch nur unipolar erschiene. Durch gegenseitige, ev. nur teilweise Neutralisation der entgegengesetzten Ladungen mehrerer Atome entstünden dann die Verbindungen, denen infolge der ev. noch vorhandenen Restladungen unter Umständen auch eine gewisse, die Beteiligung am Aufbau komplizierterer Komplexe ermöglichte Polariät zuzuschreiben wäre. Da nach dieser Betrachtungsweise jeder zusammengesetzte Stoff aus zwei Teilen von elektrisch entgegengesetztem Charakter bestand, so erklärt sich daraus auch die Bezeichnung des Systems als eines dualistischen.

Allein der Altmäister chemischer Empirik und Theorie unterlag den Fortschritten der Wissenschaft, welcher er selbst durch seine Lehren die Bahn freigemacht hatte. Eine Reihe von mehr oder minder wichtigen Voraussetzungen, die noch bei Schaffung des Dualismus unbestrittene Geltung besessen hatten, mußte besserer Erkenntnis geopfert werden. So war z. B. die bevorzugte Stellung des Sauerstoffs, in dem Berzelius das absolut negative Element sah, infolge der unwiderlegbaren Erkenntnis der elementaren Natur des Chlors³⁾ arg bedroht; vor allem aber stellte die aufblühende organische Chemie Probleme, denen sich der Dualismus auf die Dauer nicht gewachsen zeigte.

Anfangs freilich waren die wenigen genauer erforschten organischen Stoffe einer dualistischen Betrachtungsweise ganz gut zugänglich gewesen. Man faßte sie einfach als Verbindungen auf, in denen Atomgruppen — zusammengesetzte Radikale — die Rolle der Grundstoffe spielten, eine Annahme, welche durch die Arbeiten von Gay-Lussac⁴⁾ über das Cyan eine reale Grundlage erhalten hatte. Das Radikal sollte dabei den elektropositiven Bestandteil des Moleküls ausmachen, der elektronegative Sauerstoff aber hierzu den Gegenpol bilden, was das Bestehen Sauerstoff enthaltender Radikale naturgemäß ausschloß. Aber Schema und Wahrheit sind von jeher zwei Gegensätze gewesen. Die 1832 erfolgte Auffindung des Radikals Benzoyl durch

¹⁾ Philos. Transact. 1807, 1; Ostwalds „Klassiker“ Nr. 45.

²⁾ Schweggers Journ. 6, 119 (1812).

³⁾ Davy, Philos. Transact. 1810, 231; 1811, 1.

⁴⁾ Ann. chim. 95, 136 (1815).