

299. F. Beilstein und A. Kurbatow: II. Ueber kaukasisches Petroleum.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem wir festgestellt hatten, dass das in Baku, am kaspischen Meere vorkommende Petroleum aus den Additionsprodukten $C_{12}H_{22}$ der aromatischen Kohlenwasserstoffe besteht, war es von Interesse auch das Petroleum aus einer ganz anderen Region des Kaukasus zu untersuchen, nämlich jenes von Zarskije Kolodzy, im Tiflis'schen Gouvernement, also im Centrum des Kaukasus. Die Petroleumquellen an jenem Orte gehören der weltbekannten Firma Siemens und Halske, welche ihren Rohstoff selbst verarbeitet. Die trefflich eingerichtete und von Hrn. Grewingk vorzüglich geleitete Fabrik erzeugt alle aus Petroleum darstellbaren Produkte und sticht dadurch auf das Vortheilhafteste von den zum grössten Theile primitiv eingerichteten und noch primitiver geleiteten Fabriken in Baku ab. Von den Eigenthümern wurden wir auf's Reichlichste mit Untersuchungsmaterial versehen; es sei uns an dieser Stelle gestattet, ihnen dafür unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Das Petroleum von Zarskije Kolodzy unterscheidet sich schon dadurch sehr auffallend von jenem in Baku, dass es viel leichter ist, und eine grössere Menge leichtflüchtiger Bestandtheile enthält. Um sicher nur die unmittelbaren Quellenbestandtheile vor uns zu haben, unterzogen wir der Untersuchung nur die beim Destilliren des Rohpetroleums zunächst übergehenden, am leichtesten flüchtigen Bestandtheile. Beim Fraktioniren des Rohproduktes stellten sich bald ziemlich constante Siedepunkte ein bei $30-35^{\circ}$, $70-75^{\circ}$, $95-100^{\circ}$. Dies deutete schon darauf hin, dass wir es hier mit denselben Kohlenwasserstoffen zu thun hatten, die auch im amerikanischen Petroleum vorkommen. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

Die erste Fraktion bestand aus Pentan und da dieselbe sich in zwei ziemlich gleiche Antheile spaltete, so dürfte dieselbe sowohl Normal-Pentan, wie Isopentan enthalten haben. Die flüchtigsten Antheile unseres Materials gingen weit unterhalb 30° über; da Butan bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist, so rührt der niedere Siedepunkt von anderen Kohlenwasserstoffen her, oder das Produkt besteht aus einer Lösung von Butan in Pentan.

In erheblicher Menge isolirten wir Hexan. Obgleich der Kohlenwasserstoff den richtigen Siedepunkt zeigte, ergab doch die Analyse ein Deficit im Wasserstoff, und besass der Körper ein viel zu hohes spezifisches Gewicht. Da wir in demselben die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} vermutheten, behandelten wir ihn mit Brom und

mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme. Durch diese Reagentien werden die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} viel leichter zerstört als die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} . Nach dieser Behandlung erwies sich denn auch das Hexan völlig rein und besass eine Dichte, wie sie von allen früheren Forschern am Normalhexan beobachtet worden ist.

Der bei 100° siedende Antheil des Petroleums bestand natürlich aus Heptan, C_7H_{16} . — Durch Schütteln der verschiedenen Fraktionen mit rauchender Schwefelsäure haben wir in denselben die Gegenwart von Benzol und Toluol nachweisen können.

Demnach besitzt das Petroleum aus Central-Kaukasien eine andere Zusammensetzung wie das vom kaspischen Meere. Es besteht wesentlich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} , die auch im amerikanischen Petroleum vorkommen und enthält daneben kleine Mengen der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (die auch im hannoverschen und galizischen Petroleum nachgewiesen sind) und der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , welche wir im bakuschen Erdöle aufgefunden haben.

Beim Behandeln des Petroleums von Zarskije Kolodzy mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1.52) beobachteten wir wiederholt die Bildung von flüchtigen Krystallen. In relativ grosser Menge erhielten wir dieselben aus den bei $40-50^{\circ}$ siedenden Antheilen. Diese wurden einige Tage lang mit der Salpetersäure in gelindem Sieden erhalten, dann das Gemisch mit Wasser verdünnt und destillirt. Erst verflüchtigte sich unangegriffener Kohlenwasserstoff, dann folgte ein schweres Oel und endlich Krystalle. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten diese Krystalle den constanten Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$ und bildeten glänzende, breite Nadeln. Sie waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Beim Destilliren zersetzten sich die Krystalle, liessen sich aber mit Wasserdämpfen, wenn auch langsam, unzersetzt verflüchtigen. Die Zusammensetzung der Krystalle entsprach der Formel $C_4H_8(NO_2)_2$, d. h. dem Dinitrobutan.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol beobachtete Haitinger¹⁾ die Bildung von krystallisirtem Dinitrobutan. Er macht aber über die Eigenschaften desselben keine Angaben.

Die Entstehung einer Butan- resp. Butylenverbindung aus unserem Rohmaterial ist schwer zu erklären. Dieselbe kann augenscheinlich nicht einem Butylengehalte des Petroleums vom Siedepunkte $40-50^{\circ}$ zugeschrieben werden. Vileicht steht unsere Verbindung in einer direkten Beziehung zu der Butylenverbindung, $C_4H_8 \cdot AlBr_3$,

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1881, 287.

welche Gustavson ¹⁾ durch Einwirkung von Bromwasserstoff und Aluminiumbromid auf ein Gemenge von amerikanischem oder russischem Petroleum und auch aus Aethylbromid erhalten hat.

St. Petersburg, technologisches Institut.

300. Alex. Classen und M. A. von Reis: Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit Einführung der Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege haben sich verschiedene Chemiker damit beschäftigt, diese einfache und elegante Methode auch zur Bestimmung anderer Metalle zu verwerthen. Während nach bisherigen Versuchen die Abscheidung des Kupfers am besten aus Salpetersäure haltender Lösung gelingt, wird z. B. zur Fällung von Kobalt und Nickel eine ammoniakalische, zur Fällung von Zink und Cadmium eine Lösung in Cyankalium benutzt. Die Genauigkeit hängt nun wesentlich von der Einhaltung der festgestellten Bedingungen ab, so dass z. B. die Fällung des Kupfers nur bei einem gewissen Gehalt an Salpetersäure, die von Kobalt und Nickel bei einem bestimmten Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat quantitativ ist. Die elektrolytische Zersetzung von Chloriden war bisher nicht gut ausführbar, so dass vor der Elektrolyse zunächst eine Umwandlung in Sulfate bewirkt werden musste.

Wenn man von der naturgemässen Trennung des Kupfers von den Metallen, welche aus salpetersaurer Lösung nicht gefällt oder als Peroxyde an der anderen Elektrode abgeschieden werden, absieht, so sind Versuche, welche darauf hinzielen, den elektrischen Strom als Trennungsmittel in der quantitativen Analyse zu benutzen, noch nicht ausgeführt worden. Wie sich nun aus dem Folgenden ergibt, können Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt, ferner Eisen, Mangan, Cadmium, Wismuth und Zinn, gleichgültig ob dieselben als Sulfate, Chloride oder Nitrate vorhanden sind, viel rascher und einfacher wie bisher aus derselben Lösung gefällt und einzelne dieser Metalle auch nebeneinander abgeschieden resp. getrennt werden.

Bestimmung von Kobalt.

Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einem Ueberschuss von neutralem Kaliumoxalat und unterwirft die klare Lösung von Kobalt-Kaliumoxalat der Elektrolyse, so geht die intensiv rothe

¹⁾ Journal der russ. chem. Gesellsch. 1881, 149.