

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Über einige neue Erdöle aus Java**

**Dengler, Leopold**

**1893**

[urn:nbn:de:bsz:31-275702](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275702)

III, 28

Dengler, Leopold  
(1893)

(T.H. 2107)

48

III

481.

db

Ueber einige neue

# Erdöle aus Java.

Inaugural-Dissertation

verfasst und einer

Hohen naturwissenschaftlichen Prüfungskommission  
der Technischen Hochschule zu Karlsruhe

zur Erlangung des

Diploms für technische Chemie

vorgelegt von

**Leopold Dengler**

aus Karlsruhe.



1947. S. 145



Karlsruhe.

Buchdruckerei J. J. Reiff.

1893.

M. 28. 11. 11.

1. -

Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



11

7

Seinen teuern Eltern  
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.



Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit sowohl als auch meiner ganzen bisherigen Studienzeit stets in reichem Masse zuteil werden liess.

Mit Freuden ergreife ich auch die Gelegenheit, um den Herren Professoren Dr. E. Dieckhoff, Dr. P. Friedländer und Dr. H. Kast für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.



Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

## Einleitung.

Die Insel Java ist, obgleich die kleinste der sogenannten Grossen Sunda-Inseln, dennoch die wegen ihrer Fruchtbarkeit bedeutendste derselben und zugleich des ganzen Niederländisch-Indischen Reiches. Sie ist ein rein vulkanisches Gebirgsland mit tertiärem Kalk als Grundlage und besitzt 45 Vulkane, von denen noch 28 thätig sind. Neben diesen grossen Feuerherden finden sich noch andere, specifisch vulkanische Erscheinungen, wie Solfatare, Schlammvulkane, Mofetten, heisse Mineralquellen u. s. f. An Erzeugnissen des Mineralreiches ist Java im allgemeinen arm, doch wurden schon früher und auch neuerdings mit Erfolg Bohrungen nach Erdöl angestellt, und die Untersuchung von neueren Produkten bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im Verlaufe derselben zeigte sich, dass die Java-Oele im Gegensatz zu den meisten übrigen Erdölen grossenteils aus Naphtenen bestehen, weshalb ich bei dieser Gelegenheit eine Uebersicht über die in betreff dieser Kohlenwasserstoffe und der ihnen nahestehenden Petrolsäuren ausgeführten Untersuchungen geben möchte.

Die erste Ursache, welche zur Auffindung der Naphtene führte, war das ausnehmend hohe spec. Gewicht, welches die Destillate der kaukasischen Oele gegenüber den entsprechenden der amerikanischen Oele zeigten. Dieser Umstand wurde zuerst ausdrücklich von Beil-

stein und Kurbatow<sup>1)</sup> erwähnt, welche vermuteten, dass diese hohen spec. Gewichte von einer grösseren Beimischung aromatischer Kohlenwasserstoffe herrührten. Sie gaben jedoch diese Ansicht auf, als sich zeigte, dass die Destillate an schwache rauchende Schwefelsäure nur wenig abgaben und dadurch das spec. Gewicht kaum verändert wurde. Analysen einzelner Fraktionen gaben ihnen die Ueberzeugung, dass die im Oele enthaltenen Kohlenwasserstoffe sehr nahe der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n}$  entsprechen, wobei jedoch an ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht gedacht werden konnte, da Brom auch in geringer Menge in der Kälte nicht absorbiert wurde, während in der Wärme sofort massenhafte Entwicklung von Bromwasserstoff eintrat. Brom konnte daher auf jene Kohlenwasserstoffe nur substituierend, nicht addierend einwirken. Infolge ihrer Untersuchungen stellten nun Beilstein und Kurbatow sofort die Behauptung auf, dass die im Baku-Oele vorkommenden Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  identisch wären mit den von Wreden<sup>2)</sup> aus Benzol und einigen Homologen desselben erhaltenen Hexahydriren: alle Angaben Wredens über die letzteren fanden sie an ihren Kohlenwasserstoffen bestätigt. Wreden war es nicht gelungen, die Hexahydrire wieder in Benzolhomologen überzuführen, nur aus Hexahydro-Isoxylole konnte er Trinitro-Isoxylole erhalten. Beilstein und Kurbatow wiederholten seine Versuche an ihren Kohlenwasserstoffen mit demselben Erfolge: auch sie erhielten eine kleine Menge Trinitro-Isoxylole.

Der Uebersichtlichkeit wegen mögen hier die Tabellen der Naphtene (siehe unten) und Hexahydrire angeführt werden:

---

<sup>1)</sup> Ber. 13, 1818.

<sup>2)</sup> Ann. 187, 66.

Naphtene.<sup>1)</sup>

		Siedepunkte	Spec. Gewichte	
Heptanaphten . . .	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	100—101°	0,7778 b. 0°	0,7624 (17,5°)
Oktonaphten . . .	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	119°	0,7649 „ „	0,7503 (18°)
Isooktonaphten . . .	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	122,5°	0,7768 „ „	0,7637 (17,5°)
Nononaphten . . .	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	135—136°	0,7808 „ „	0,7652 (20°)
Dekanaphten . . .	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	160—162°	0,795 „ „	
Endekaphten . . .	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	180—185°	0,8119 „ „	
Dodekanaphten . . .	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	196,5—197°		0,8055 (14°)
Tetradekanaphten . . .	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	240—241°	0,8390 „ „	
Pentadekanaphten . . .	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	246—248°		0,8294 (17°)

Hexamethylene.

		Siedepunkte	Spec. Gewichte	
Hexahydrobenzol . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	69°	0,76 b. 0°	
Hexahydrotoluol . . .	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	97°	0,772 „ „	0,758 (20°)
Hexahydroisoxylol . . .	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	118°	0,781 „ „	0,765 (20°)
Hexahydroseudocumol . . .	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	135—138°	0,79 „ „	
Hexahydrocymol . . .	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	153—158°	0,802 „ „	0,788 (23°)

Die Zahlen dieser beiden Tabellen stimmen zwar nicht ganz überein, doch liegen auch in den angeführten Naphtenen sicherlich nicht ganz reine Individuen vor; namentlich werden darin noch Paraffine und Spuren aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten sein; auch kleine Mengen isomerer Naphtene.

Die Naphtene sind farblose, an der Luft sich kaum verändernde Flüssigkeiten (selbst die höchsten Glieder scheinen nicht fest zu werden), die den schwachen Geruch des Erdöls besitzen. Durch Oxydationsmittel

<sup>1)</sup> Ber. 16, 1876; 18, Ref. 186 u. 187.

werden sie vollständig verbrannt, doch erhielten Beilstein und Kurbatow mit nicht zu starker Salpetersäure aus einer Fraktion 95—100° (Heptanaphten) Essigsäure, Bernsteinsäure und eine grosse Menge öliger, nicht flüchtiger Säuren. In ihrem ganzen chemischen Verhalten stehen die Naphtene den Paraffinen sehr nahe: sie bilden die Homologen des Cyclo-Hexans, oder wenn man ihren Gesichtskreis weiter ausdehnt, der Cyclo-Paraffine überhaupt.

Die Anwesenheit von Naphtenen bildet jedoch keine Specialeigenschaft des kaukasischen Oeles, dasselbe enthält sie nur in der bedeutendsten Menge. So wurden dieselben schon von Beilstein und Kurbatow im amerikanischen Oele<sup>1)</sup> und jenem von Tiflis<sup>2)</sup> nachgewiesen und Lachowicz<sup>3)</sup> schloss aus dem hohen spec. Gewichte der Fraktionen des galizischen Oeles ebenfalls auf deren Anwesenheit. Kraemer und Böttcher<sup>4)</sup> zeigten ihr Vorhandensein in den Oelen von Tegernsee, Pechelbronn und Oelheim, und im hiesigen Laboratorium wurden sie nach einem später zu beschreibenden Verfahren in verschiedenen andern Oelen nachgewiesen, auch in dem von Engler<sup>5)</sup> durch die Fischthrandruckdestillation erhaltenen künstlichen Petroleum. Nächst dem kaukasischen scheinen die vorliegenden Oele aus Java die naphtenreichsten zu sein.

Schützenberger und Jonine<sup>6)</sup> bestätigten die Angaben Beilstein und Kurbatow's vollständig und schlugen für diese Kohlenwasserstoffe den Namen „Parafene“ vor. Dagegen veröffentlichten 1883 Markow-

<sup>1)</sup> Ber. 13, 2028.

<sup>2)</sup> Daselbst 14, 1620.

<sup>3)</sup> Ann. 220, 188.

<sup>4)</sup> Ber. 20, 595.

<sup>5)</sup> Dingl. polyt. Journ. 271, 515.

<sup>6)</sup> Ber. 13, 2428.

nikoff und Ogloblin <sup>1)</sup> eine Arbeit, in welcher sie die Ansichten der oben genannten Forscher nicht teilten. Dieselben behaupteten vielmehr, dass die hohen spec. Gewichte der Destillate des russischen Erdöls gegenüber dem amerikanischen nicht nur durch die gesättigten Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  bedingt würden, sondern auch wesentlich von dem Vorhandensein einer grösseren Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie von sauerstoffhaltigen Verbindungen, endlich auch von unbedeutenden Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe herrührten. Sie nahmen ferner an, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe schon als solche in dem Oele enthalten seien und sich nicht erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure bilden würden, da sonst die Menge des entwickelten Schwefeldioxyds grösser sein müsste, als sie es in der That sei. Dafür spräche auch die Abnahme des spec. Gewichts nach dem Behandeln mit Schwefelsäure und dass alle durch dieses Agens ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wieder grösstenteils in denselben Grenzen siedeten, wie die Mutterfraktionen. Die von Beilstein und Kurbatow und von Schützenberger und Jonine angenommene Identität der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  mit den Hexahydruren der Benzolreihe, erklärten Markownikoff und Ogloblin für unrichtig und betrachteten jene für eine gesonderte, noch unbekannte Körperklasse, welche sie mit dem Namen „Naphtene“ belegten, welche Bezeichnung sie von ihrem Hauptfundorte, der kaukasischen Naphta, herleiteten. Ihrer Kürze wegen ist dieselbe von allen Forschern angenommen worden. Zum Beweise der Richtigkeit ihrer Behauptung führten Markownikoff und Ogloblin die genaue Untersuchung zweier Naphtene, des Okto- und Nononaphtens, an:

---

<sup>1)</sup> Ber. 16, 1873.

Bei Anwendung von je 20 ccm der beiden sorgfältig gereinigten Naphtene erhielten sie nach zweitägigem Stehen mit Salpeterschwefelsäure keine Einwirkung, worauf sie mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erhitzen, bis das Oel vollständig gelöst war. Nach dem Verdünnen mit Wasser schieden sich dann kleine Mengen von Trinitroisoxylol bzw. Trinitromesitylen ab, die nur ungefähr 0,5 bzw. 0,3 % an Hexahydriren in den angewandten Kohlenwasserstoffen entsprechen würden. Obige Forscher nahmen aber auch diese kleinen Mengen nicht an, sondern erklärten sie einfach als Reste der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche sich der Reinigung mit Schwefelsäure entzogen hätten.

Nachdem jedoch nachgewiesen war, dass auch die reinen Benzolhexahydriren beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure nur wenig der entsprechenden Trinitroverbindungen ergeben, unterzogen Markownikoff und Spady <sup>1)</sup> die Naphtene einer neuen Untersuchung, welche zur Folge hatte, dass auch diese Forscher sich der Ansicht Beilstein-Kurbatow's anschlossen. Sie gingen hierbei von der Thatsache aus, dass die hochsiedenden Destillate der Naphta beim Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff bilden, und sahen hierin ein Mittel, um, falls die Naphtene thatsächlich Hexahydriren wären, die sechs Wasserstoffatome zunächst abzuspalten und die hierdurch entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe erst zu nitrieren. Der Erfolg entsprach den gehegten Erwartungen. Indem sie die Behandlung mit Schwefel und darauffolgendem Nitrieren wiederholten, erhielten sie aus 35 g auf das Sorgfältigste gereinigtem Oktonaphten 3,8 g Trinitro- m. Xylol, was 4,3 % Xylol entspricht. Die Ausbeute an Trinitroxylol

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1850.

war also mehr als zehnmal so gross, als bei direktem Nitrieren. Die dennoch immer noch geringe Menge erhaltenen Nitrokörpers, war teils dem Verlust beim Destillieren, teils der Bildung hochsiedender Schwefelverbindungen, grösstenteils jedoch der starken Verkohlung beim Erhitzen mit Schwefel zuzuschreiben. Ein Versuch, bei niedrigerer Temperatur mittels salpetriger Säure die sechs Wassertoffatome wegzunehmen, misslang. Durch das Erhitzen mit Schwefel war also das Oktonaphten in Isoxylol übergegangen und diese Tatsache war am einfachsten dadurch erklärlich, wenn man annahm, dass das Oktonaphten das Hexahydro-Isoxylol darstelle.

Wird das Oktonaphten mit grösseren Mengen rauchender Schwefelsäure behandelt, so löst es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung und Abspaltung grosser Massen schwefliger Säure allmählich vollständig auf, und in der Lösung findet sich ein Gemenge von Mono- und Disulfosäuren des Metaxylols: ein weiterer Beweis für die angenommene Konstitutionsformel des Naphtens.

Näher untersucht von den Naphtenen sind wie bereits erwähnt das Oktonaphten und das Nononaphten.

Das Oktonaphten (Markownikoff<sup>1)</sup>) bildet ein bei 174—176° siedendes Chlorid, welches mit Jodcalcium in das Jodid übergeht und dieses bildet mit Silberacetat den bei 196—200° siedenden Ester des Oktonaphtenalkohols, der selbst nicht dargestellt ist. Ein anderes, bei 169—172° siedendes Monochlorid geht auf gleiche Weise in das entsprechende Jodid über, und dieses mit feuchtem Silberoxyd in das bei 118—121° siedende Oktonaphtylen  $C_8 H_{14}$ , das ein Bibromid bildet und mit Jodwasserstoff das Oktonaphten regeneriert.

<sup>1)</sup> Ber. 18, Ref. 186.



Das Nononaphten wurde von Konowaloff<sup>1)</sup> genauer untersucht. Ein Chlorid vom Siedepunkt 185—188° giebt mit Bleioxydhydrat im Rohr einen Alkohol, der durch Oxydation in ein Keton übergeht. Auch ein zweites Chlorid vom Siedepunkt 182—184° existiert, dessen Alkohol,  $C_9 H_{17} OH$  bei 189—192° siedet. Aus den Chloriden kann man das Nononaphtylen  $C_9 H_{16}$  erhalten, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 135—137°, die durch Jodwasserstoff das Nononaphten zurückbildet.

Bei dem Nononaphten zeigte es sich deutlich, dass die bisher dargestellten Naphtene keine ganz reinen Körper sind. Konowaloff konnte nach der Gustavson'schen Reaktion<sup>2)</sup> in seinem Naphten noch die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe feststellen. Auch erhielt er durch Lösen des Nononaphtens in rauch. Schwefelsäure Pseudocumolsulfosäuren und durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid Tribrompseudocumol, wonach also das Nononaphten Hexahydropseudocumol darstellen würde, während Markownikoff und Ogloblin<sup>3)</sup> mittelst Salpeterschwefelsäure Trinitromesitylen erhalten hatten. Doch sind sicherlich, wie bereits bemerkt, auch noch kleine Mengen von Paraffinen darin enthalten, welche durch fraktionierte Destillation allein nicht zu entfernen sind. Bei den höheren Homologen verstärken sich diese Schwierigkeiten natürlich noch bedeutend.

Aus dem Isooktonaphten wurde von Putochin<sup>4)</sup> das bei 128—129° siedende Isooktonaphtylen  $C_8 H_{14}$  erhalten.

<sup>1)</sup> Ber. 18, Ref. 186 u. 23, Ref. 431.

<sup>2)</sup> Dasselbst 16, 2295.

<sup>3)</sup> a. a. O.

<sup>4)</sup> Ber. 18, Ref. 186.

Im engsten Zusammenhang mit dieser Frage nach der Constitution der Naphtene steht diejenige nach der Natur der in den Erdölen, besonders dem kaukasischen vorkommenden Petrol- oder Naphtasäuren.

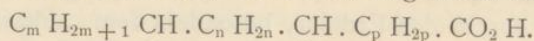
Diese Säuren sind theils im Petroleum enthalten, theils bilden sie sich auch erst nachträglich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Ein solches, an der Luft gestandenes Brennöl ist nach Engler<sup>1)</sup> imstande, Metalle wie Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium, Natrium aufzulösen.

Die ersten, welche eine derartige Petrolsäure isolierten, waren Hell und Medinger<sup>2)</sup>. Dieselben erhielten aus einem wallachischen Bergöl durch Natronlauge ein Säuregemisch, deren Salze Schmierseife ähnliche Beschaffenheit besaßen. Da eine Trennung der freien Säuren durch fraktionierte Destillation wegen der eintretenden starken Zersetzung nicht möglich war, so isolierten sie mit Hilfe des Methylesters eine Säure vom Siedepunkt 258—261° und dem spec. Gewichte 0,982 bei 0° oder 0,969 bei 23°. Der Ester siedete bei 236—240° und zeigte das spec. Gewicht 0,939 (0°) oder 0,919 (27°). Eine grössere Zahl ausgeführter Analysen ergab unzweifelhaft die Zusammensetzung  $C_{11} H_{20} O_2$ . Die Säure besaß also das empirische Verhältniß der Oelsäurereihe  $C_n H_{2n-2} O_2$ , war aber fundamental von diesen Säuren unterschieden durch die Unfähigkeit, Brom zu addieren, während beim Erwärmen Substitution eintrat. Auch Kali blieb ohne Einwirkung auf die Säure und mit Salpetersäure trat Nitrierung, keine Oxydation ein. Sie vermuteten jedoch für ihre Säure eine Constitution derart, dass sie zwar der Oelsäurereihe angehöre, dass aber die doppelte Bindung nicht an zwei

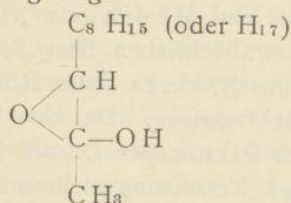
<sup>1)</sup> Ber. 12, 2186.

<sup>2)</sup> Dasselbst 7, 1216.

benachbarten, sondern zwischen entfernteren Kohlenstoffatomen eingetreten sei, etwa nach folgendem Schema:



Nachdem dieselben Forscher jedoch später <sup>1)</sup> gefunden hatten, dass ihre Säure bei der Oxydation mit Chromsäure oder nicht zu concentrirter Salpetersäure sich in Essigsäure und eine Säure  $C_9 H_{18} O_2$  oder  $C_9 H_{16} O_2$  spalte, nahmen sie an, dass ihre Petrolsäure gar keine Carboxylgruppe enthalte, sondern etwa folgende Atomgruppierung zeige:



Nach Hell und Medinger wurde das Studium der Petrolsäuren erst von Markownikoff und Ogloblin <sup>2)</sup> wieder aufgenommen, welche aus dem kaukasischen Oele mittels Natronlauge ein Säuregemisch erhielten, aus dem sie ebenfalls unter Zuhilfenahme ihrer Methylester zwei Säuren, die Dekanaphtencarbonsäure  $C_{11} H_{20} O_2 = C_{10} H_{19} CO_2 H$  und die Undekanaphtencarbonsäure  $C_{12} H_{22} O_2 = C_{11} H_{21} CO_2 H$  isolierten; erstere wurde von ihnen als identisch mit der Säure von Hell und Medinger erkannt. Markownikoff und Ogloblin wiesen auch auf den wahrscheinlichen Zusammenhang der Petrolsäuren mit den Naphthenen hin, als deren Carbonsäuren sie erscheinen. Sie beschreiben die Naphtensäuren als farblose, in Wasser unlösliche Oele, die wohl kohlen-saure Salze der alka-

<sup>1)</sup> Ber. 10, 451.

<sup>2)</sup> Daselbst 16, 1876.

lischen Erdmetalle lösen, selbst aber durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden können.

Kraemer und Böttcher<sup>1)</sup> isolierten aus Oelheimer und Elsässer Oel ebenfalls zwei Säuren, die Dodekanaphtencarbonsäure  $C_{12}H_{23}CO_2H$  und die Tetradekanaphtencarbonsäure  $C_{14}H_{27}CO_2H$ , letztere bei  $300-310^\circ$  siedend. Sie versuchten auch, aus einer der Säuren durch Kohlensäureabspaltung, indem sie deren Kalksalz mit Natronkalk destillierten, zu dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, also dem Naphten zu gelangen. Der Versuch misslang jedoch, indem eine zu tiefgreifende Zersetzung eintrat und ein wenig konstant siedendes Produkt resultierte, das wasserstoffärmer als die Naphtene war, Brom addierte und etwa der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}$  entsprach. Die Säure zeigte demnach ein ähnliches Verhalten wie die Tetramethylen-carbonsäure, welche ja ein Homologon der Naphtensäuren darstellt. Auch bei dieser konnte Perkin<sup>2)</sup> durch Destillation mit Kalk kein Tetramethylen erhalten.

Bessere Erfolge erzielte O. Aschan<sup>3)</sup>, welcher sich nunmehr eingehend mit dem Studium der Naphtensäuren beschäftigte. Derselbe isolierte zunächst die drei niedrigsten Naphtensäuren, die Hexa-, Hepta und Oktonaphtencarbonsäure aus dem Baku-Oele und stellte auch einige Derivate derselben dar.

Hexanaphtencarbonsäure  $C_6H_{11}CO_2H$ . Siedepunkt  $215-217^\circ$ , spec. Gewicht  $18^\circ = 0,9503$ . Erstarrt bei  $-10^\circ$  noch nicht. Entgegen ihren höheren Homologen treibt diese Säure aus Chlorcalcium die Salzsäure langsam aus; die Calcium und Baryumsalze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt, sind fest und

<sup>1)</sup> Ber. 20, 595.

<sup>2)</sup> Daselbst 18, 3110.

<sup>3)</sup> Daselbst 23, 867.

krystallisierbar. Der Methylester siedet bei 165,5—167,5°, hat bei 18° ein spec. Gewicht 0,9055 und riecht fruchtähnlich. Das Amid hat einen Schmelzpunkt von 123,5° das Chlorid einen Siedepunkt von 167—169°.

Heptanaphtencarbonsäure <sup>1)</sup>  $C_7 H_{13} CO_2 H$  siedet bei 237—239° und besitzt ein spec. Gewicht 0,9982 bei 0° oder 0,9830 bei 20°. Der Methylester siedet bei 190—192°, spec. Gewicht bei 18° = 0,9357. Das Amid schmilzt bei 133° und ein daraus dargestelltes Nitril  $C_7 H_{13} CN$  siedet bei 199—201°. Das Chlorid  $C_7 H_{13} CO. Cl$  siedet bei 193—195°. Auch ein Amin wurde aus dem Amid dargestellt; dasselbe besitzt coniinähnlichen Geruch.

Oktonaphtencarbonsäure <sup>1)</sup>  $C_8 H_{15} CO_2 H$ . Siedepunkt 251—253°, spec. Gewicht 0,9893 (0°) oder 0,9795 (20°). Der Methylester hat einen Siedepunkt von 211—213° und ein spec. Gewicht von 0,9352 bei 18°. Das Chlorid siedet bei 206—208°, das Amid schmilzt bei 128—129°.

Alle drei Säuren besitzen einen unangenehmen, an die niederen Glieder der Essigsäurereihe erinnernden Geruch.

Um nun aus den Säuren zu den Kohlenwasserstoffen zu gelangen, suchte Aschan die Carboxylgruppe statt durch Abspaltung, durch Reduktion zu entfernen, ein Verfahren, welches Markownikoff schon erwähnt hatte. Der Versuch gelang vollständig. Aschan erhielt durch Erhitzen der Heptanaphtencarbonsäure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor im Rohr, einen Kohlenwasserstoff  $C_8 H_{16}$ , welchen er nach Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften für völlig identisch erkannte, mit dem von Markownikoff sehr genau untersuchten Oktonaphten.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2710.

Die Analyse der Naphtensäuren war also glänzend gelungen, sie liessen sich zu Naphtenen reduciren und stellten mithin deren Carbonsäuren dar. Als man aber zu ihrer Synthese schritt, stiess man auf unerwartete Schwierigkeiten.

Waren die Naphtensäuren wirklich die Carbonsäuren der Naphtene und diese die Hexahydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe, so mussten die Naphtensäuren die Hexahydrüre der einbasischen aromatischen Säuren darstellen, also z. B. die Hexanaphtencarbonsäure identisch sein mit der Hexahydrobenzoësäure. Es bot nun keine grosse Schwierigkeiten, die letztere darzustellen und wurden hierüber von Aschan<sup>1)</sup> und Markownikoff<sup>2)</sup> mehrere Arbeiten veröffentlicht. Dieselben stellten die Hydrobenzoësäure auf verschiedene Weise dar und erhielten zwar nicht Produkte, deren physikalische Eigenschaften absolut übereinstimmten, jedenfalls aber genügend um zu erweisen, dass die Hexahydrobenzoësäure und die Hexanaphtencarbonsäure nicht identisch sind:

	Hexahydrobenzoësäure		Hexanaphten-
	n. Aschan,	n. Markownikoff	carbonsäure
Schm. P. der Säure .	28 °	28,5—29,5 °	bei —10 ° noch flüssig
S. P. „ „ .	224 ° (725 mm)	234 ° (i. D. 750 mm)	215—217 °
S. P. des Methyl- Spec. Gew. des Methyl- esters . . . . .	175—176 ° (725 mm)	181—183 ° (i. D. 750 mm)	165,5 bis 167,5 °
	0,9927 (20 °)	0,9864 (20 °)	0,9055 (18 °)
Schm. P. des Amids .	184 °	185—186 °	123,5 °

<sup>1)</sup> Ber. 24. 1864 u. 2617; 25, 886 u. 3658.

<sup>2)</sup> Daselbst 25, 370 u. 3355.

Am schärfsten tritt also der Unterschied beider Säuren beim Schmelzpunkt des Amids hervor.

Nachdem so die Nichtidentität der beiden Säuren dargethan war, suchte Aschan<sup>1)</sup> aus einer grossen Menge Materials, die dem Hexahydrobenzoësäuremethyl-ester entsprechende Fraktion herauszufractionieren, um vielleicht hierdurch die Anwesenheit dieser Säure nachweisen zu können: aber der Versuch misslang vollständig; es konnte kein Amid vom Schmelzpunkt 185° erhalten werden.

Infolge dieser Misserfolge stellte Aschan die Behauptung auf, dass die Naphtensäuren keine Hexahydride der aromatischen Monocarbonsäuren wären und dass die Bildung von Naphtenen aus denselben durch Umlagerung während der Reduktion erfolge. Die Petrolsäuren würden alsdann einer anderen Polymethylenreihe angehören wie die Naphtene. Doch lässt er auch die Frage offen, ob nicht dennoch die bisher angenommene Zusammengehörigkeit von Naphtenen und Naphtensäuren bestehe und beide Reihen mit den Hexahydriden der aromatischen Kohlenwasserstoffe nichts gemein hätten. Die Bildung von Nitroprodukten der Benzolkohlenwasserstoffe aus den Naphtenen wäre dann ihrerseits durch molekulare Umlagerung zu erklären.

Diese letzte Arbeit Aschan's scheint daher geeignet, die Frage nach der Constitution der Naphtensäuren ja sogar der Naphtene von neuem anzuregen; doch erwähnt er selbst schon, dass obige Untersuchungen noch nicht endgültig abgeschlossen seien. Wenigstens steht die Constitution der Naphtene auf einer festen Basis; denn ihr Zusammenhang mit den Terpenen, aus welchen sie durch Reduktion entstehen ist unläugbar, wie dies Markownikoff in einer im vorigen Jahre

<sup>1)</sup> Ber. 25, 3661.

veröffentlichten Zusammenstellung erwiesen hat<sup>1)</sup>. Nach diesen Ausführungen bilden die Naphtene die höchste Hydrierungsstufe der Benzolhomologen, während die Naphtylene und Terpene hierbei als Zwischenglieder auftreten:

$C_n H_{2n-6}$  Benzole.

$C_n H_{2n-4}$  Terpene.

$C_n H_{2n-2}$  Naphtylene.

$C_n H_{2n}$  Naphtene.

---

<sup>1)</sup>Journ. f. pr. Chemie 45, 561: 46, 86.



## Untersuchungen über einige neu auf- gefundenen Erdöle aus Java.

Die zur Untersuchung gebrachten Rohöle aus Java stammten aus fünf Schächten, mit den Namen:

Koeti XX.  
Berbek II.  
Koeti IV.  
Gogor.  
Roengkoet.

### Eigenschaften der Rohöle.

Trotz der ziemlich engen Grenze ihrer Fundorte, zeigten die Rohöle, wie dies häufig vorkommt, sehr abweichende Eigenschaften, namentlich in Bezug auf das spec. Gewicht und die Viscosität, wie die folgende Besprechung der einzelnen Oele zeigt:

Koeti XX; im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchfallenden rotbraun. Geruch rein petroleumartig. Das Oel ist ziemlich dünnflüssig. Die Viscosität wurde, wie bei den folgenden Oelen im Engler'schen Viscosimeter<sup>1)</sup> mit 2,7 mm Ausflussöffnung bestimmt, wobei Wasser von 20° eine Ausflusszeit von 66 Sekunden besitzt. Die Auslaufszeit des Oeles bei gleicher Temperatur beträgt 73,5 Sekunden, mithin die spezifische Vis-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 1885. 258, 126.

cosität desselben  $^{73,5}/_{66} = 1,106$ . Das spec. Gewicht des Rohöles beträgt 0,8506 bei 15°.

Berbek II. Farbe und Geruch sind wie bei dem vorigen Oele; auch die Consistenz ist ungefähr dieselbe. Die Auslaufszeit wurde im oben genannten Viscosimeter bei 20° zu 84 Sekunden gefunden, woraus sich eine spec. Viscosität von  $^{84}/_{66} = 1,273$  berechnet. Das spec. Gewicht ergab sich bei 15° zu 0,8672. Dieses Oel ist dem vorigen ganz analog, und eignet sich, wie im folgenden gezeigt werden wird neben jenem allein zur Gewinnung eines guten Brennöles.

Koeti IV. Die Farbe ist bei auffallendem Licht schmutzig grün mit gelbem Schimmer, bei durchfallendem Licht in dünner Schicht rotbraun. Es besitzt einen nur sehr schwachen Geruch und ist bedeutend dickflüssiger als die vorerwähnten Oele, demgemäss auch die Auslaufszeit viel grösser als in den vorigen Fällen ist; sie beträgt 890 Sekunden, woraus sich eine spec. Viscosität bei 20° von  $^{890}/_{66} = 13,485$  ergibt. Das spec. Gewicht dieses Oeles beträgt 0,9097 bei 15°.

Gogor. Farbe dieselbe wie im vorigen Falle; auch die Consistenz ist ungefähr gleich: die Auslaufszeit ergibt sich zu 771 Sekunden (20°) und hieraus die spec. Viscosität zu 11,682, also etwas geringer als bei Koeti IV, wogegen das spec. Gewicht grösser ist und bei 15° 0,9497 beträgt. Der Geruch ist unangenehm säuerlich, was wahrscheinlich von der Anwesenheit grösserer Mengen Naphtensäuren herrührt.

Roengkoet. Besitzt im auffallenden Licht eine tiefbraune Farbe, bei durchfallendem Licht ist es nur in ganz dünner Schicht braunrot durchscheinend. Das Oel ist fast geruchlos und ausserordentlich zähflüssig, infolgedessen es die sehr hohe Auslaufszeit von 8770

Sekunden ergab; hieraus berechnet sich die spec. Viscosität zu  $\frac{8770}{66} = 132,879$ . Auch das spec. Gewicht besitzt die abnorm hohe Zahl 0,9731 (15°).

#### Normaldestillation der Rohöle.

Zur Beurteilung eines Rohöles ist vor allem notwendig, dieses Oel der fraktionierten Destillation zu unterwerfen, um einen Aufschluss darüber zu bekommen, in welcher Menge die in bestimmten Temperaturgrenzen siedenden Anteile vorhanden sind, Da jedoch die hierdurch erhaltenen Resultate in hohem Grade abhängig sind von der Form des Destillationskolbens, der Menge des angewandten Oeles und vor allem der Art des Erhitzens, so hat C. Engler<sup>1)</sup> bestimmte Dimensionen des zu diesem Zwecke dienenden Fraktionsapparates festgelegt und auch bezüglich der Art des Erhitzens Normen aufgestellt. Die zur Normaldestillation verwandte Menge Oel beträgt 100 ccm. Arbeitet man genau nach der Engler'schen Vorschrift, so geben die erhaltenen Resultate direkt ungefähr die Ausbeuten an, welche man bei der technischen Verarbeitung des Oeles erhält.

Bei den Fraktionen über 250° kann man im vorliegenden Falle nicht mehr genau die Vorschrift einhalten, weil von dieser Temperatur an das Oel sich bei öfterem Erhitzen stark zersetzt, wie durch reichliches Auftreten von Wasser und Fallen des spec. Gewichts konstatiert wurde; man darf höchstens fünf Mal erhitzen, bei den höchsten Fraktionen noch weniger. Die bei den einzelnen Fraktionen angegebenen spec. Gewichte sind direkt mittelst Westphal'scher Wage oder Pyknometer bei 15° bestimmt, da das Abwägen der Fraktionen wegen der im Auffangrohr hängen bleibenden Teile ungenau ist und deshalb auch die hieraus berechneten spec. Ge-

<sup>1)</sup> Chem. Zeit. 1886, 1238.

wichte zu klein werden. Die Angaben nach Gewichtsmengen der Fraktionen sind aus diesen spec. Gewichten auf das Mittel berechnet.

Koeti XX.

Siedebeginn 65°.

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
Unter 100°	6,5	6,7	6,6	0,7213	4,76 g
100—125°	11,0	10,4	10,7	0,7476	8,00
125—150°	10,2	10,6	10,4	0,7723	8,03
150—175°	8,0	8,2	8,1	0,7962	6,45
175—200°	7,4	7,4	7,4	0,8160	6,04
200—225°	6,5	6,3	6,4	0,8325	5,33
225—250°	7,3	7,4	7,3	0,8459	6,18
250—275°	7,6	7,2	7,4	0,8595	6,36
275—300°	6,5	6,7	6,6	0,8732	5,76
300—325°	5,0	5,0	5,0	0,8875	4,44
325—350°	5,1	5,3	5,2	0,8977	4,64
350—375°	5,4	5,4	5,4	0,9084	4,87
Rückstand	13,5	13,4	13,5	(1,05)	14,20

Der Rückstand ist wie bei den folgenden Oelen aus der Differenz bestimmt.

Berbek II.

Siedebeginn 85°.

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
Unter 100°	4,3	5,1	4,7	0,7235	3,40 g
100—125°	8,0	8,2	8,1	0,7526	6,10
125—150°	8,1	7,3	7,7	0,7784	5,99
150—175°	6,6	6,9	6,8	0,7998	5,44

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
175—200°	6,8	6,4	6,6	0,8176	5,40
200—225°	8,2	7,6	7,9	0,8335	5,59
225—250°	9,4	9,0	9,2	0,8486	7,81
250—275°	7,0	7,6	7,3	0,8619	6,29
275—300°	6,9	7,1	7,0	0,8745	6,12
300—325°	5,7	5,6	5,7	0,8897	5,07
325—350°	5,4	5,7	5,6	0,9061	5,04
350—375°	6,2	5,7	6,0	0,9213	5,49
Rückstand	17,4	17,8	17,6	(1,02)	17,98

Koeti IV.

Beginn des Siedens 170°.

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
170—200°	3,4	3,6	3,5	0,8226	2,88 g
200—225°	7,2	6,6	6,9	0,8388	5,79
225—250°	9,6	9,8	9,7	0,8444	8,19
250—275°	12,0	12,4	12,2	0,8527	10,41
275—300°	11,0	11,2	11,1	0,8629	9,58
300—325°	8,6	8,6	8,6	0,8760	7,53
325—350°	8,4	8,0	8,2	0,8934	7,27
350—375°	10,4	10,2	10,3	0,9147	9,36
Rückstand	29,4	29,6	29,5	(1,01)	29,96

Bei diesen drei Oelen werden die Fraktionen über 300° nach dem Erkalten vaselineartig oder ganz fest, auch der Rückstand erstarrt, eine Eigenschaft, welche den folgenden Oelen abgeht.

Gogor.

Siedebeginn 160°.

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
Unter 175°	0,4	0,4	0,4	0,8296	0,33 g
175—200°	7,6	7,7	7,7	0,8414	6,48
200—225°	7,2	7,6	7,4	0,8631	6,39
225—250°	10,3	10,5	10,4	0,8825	9,18
250—275°	8,0	8,1	8,1	0,9016	7,31
275—300°	8,4	8,1	8,3	0,9134	7,58
300—325°	7,5	7,3	7,4	0,9287	6,87
325—350°	8,8	8,8	8,8	0,9452	8,31
350—375°	10,7	10,9	10,8	0,9597	10,37
Rückstand	31,1	30,6	30,8	(1,04)	32,15

Roengkoet.

Beginn des Siedens 220°.

Fraktion	I. ccm.	II. ccm.	Mittel ccm.	Spec. Ge- wicht	Abs. Ge- wicht
220—250°	9,0	9,3	9,2	0,8767	8,07 g
250—275°	7,6	7,6	7,6	0,8925	6,78
275—300°	8,7	8,4	8,6	0,9050	7,78
300—325°	7,6	7,6	7,6	0,9184	6,98
325—350°	8,0	8,4	8,2	0,9329	7,65
350—375°	12,9	13,3	13,1	0,9486	12,43
Rückstand	46,2	45,4	45,8	(1,04)	47,62

Was nun die Verwendbarkeit eines Erdöles betrifft, so steht natürlich diejenige als Brennöl oben an. Als Brennöl bezeichnet man im allgemeinen die zwischen

150 und 310° siedenden Anteile, während die unter 150° siedenden Teile unter verschiedenen Namen und zu verschiedenen Zwecken in den Handel gebracht werden (Petroläther 40—70°, Gasolin 70—90°, Benzin 100 bis 120°, Ligroin 80—120°, Putzöl 120—170°). Dieselben werden jedoch selten auf diese Produkte verarbeitet, sondern gewöhnlich zum Heizen verwendet, in manchen Fabriken sogar weggeworfen. Die über 310° siedenden Bestandteile werden je nach ihrer Natur als Vaselineöl, Schmieröl oder zur Verarbeitung auf Paraffin verwendet. Ein Teil wird auch durch Ueberhitzen in ein Leuchtöl II, Solaröl, verwandelt; grösstenteils dienen jedoch die Rückstände zum Heizen, namentlich in Baku.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände lässt sich aus den angegebenen Normaldestillationen folgende Tabelle zusammenstellen:

	Koeti XX.	Berbek II.	Koeti IV.	Gogor	Roengkoet
Unter 150°	27,7	20,5	—	—	— ccm
spec. Gew.	0,7506	0,7556			
150—300°	43,2	44,8	43,4	42,3	25,4
spec. Gew.	0,8361	0,8440	0,8491	0,8811	0,8909
300—375°	15,6	17,3	27,1	27,0	28,9 ccm
spec. Gew.	0,8942	0,9017	0,8915	0,9463	0,9363
Ueber 300°	29,1	34,7	56,6	57,7	74,6 ccm

Von all diesen Oelen können nur die beiden ersten den für ein Brennöl verlangten Anforderungen genügen, da nur sie alle zwischen 150—300° siedenden Anteile enthalten, während die übrigen erst über 150° zu sieden beginnen.

Es wurde nun noch von allen Oelsorten eine Destillation bis zur Bildung eines Koksrückstandes ausgeführt, wobei gleichzeitig die drei grossen Fraktionen

(unter 150°, 150—310°, 310° bis Koks) getrennt aufgefangen und so deren Mengen und spec. Gewichte direkt bestimmt werden konnten. Je 100 ccm der Oele ergaben:

	Koeti XX.	Berbek II.	Koeti IV.	Gogor	Roengkoet
Unter 150°	25	22	—	—	— ccm
spec. Gew.	0,7482	0,7607			
150—310°	46	46	46	44	26 ccm
spec. Gew.	0,8311	0,8437	0,8508	0,8828	0,8860
310° bis Koks	26	28	47	47	62 ccm
spec. Gew.	0,9213	0,9260	0,9156	0,9741	0,9693
Schmelzpunkt	26°	24°	24°	bei 10°	noch flüssig
Koksrückstand	3,5	4,5	7,0	7,3	10,1 g

Die Resultate sind hierbei ungefähr dieselben wie bei der Normaldestillation, sodass also die beiden Oele Koeti XX und Berbek II eine Ausbeute von etwa 45 % Brennöl geben. Das Fallen des spec. Gewichtes bei Roengkoet gegenüber Gogor deutet auf eine Zersetzung des ersteren beim Destillieren hin.

#### Bestimmung des Paraffins in den Java-Oelen.

Die vorerwähnte Destillation der Rohöle bis auf Koks, welche aus Retorten vorgenommen wurde, hatte vor allem den Zweck, Destillate zu bekommen, in welchen sich das Paraffin quantitativ nachweisen liess, da Rohöle an und für sich im allgemeinen hierzu wegen des Asphaltgehaltes nicht sehr geeignet sind. Die Paraffinbestimmungen wurden nach der Methode von Zaloziecki<sup>1)</sup> ausgeführt:

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 1888. 267, 274.



Je 10 g des Destillates 310° bis Koks wurden in 70 ccm Amylalkohol gelöst, mit demselben Volum Aethylalkohol (von 75° Tralles) versetzt und 12 Stunden an einem kühlen Orte (unter + 4°) stehen gelassen. Alsdann wurde in der Kälte filtriert und mit einer gekühlten Mischung von 2 Teilen Amylalkohol (70° Tralles) nachgewaschen. Das lufttrockene Filter mit dem Niederschlage wurde sodann in einem Extraktionsapparat mittels Aether extrahiert und nach dem Verdampfen des letzteren 2 Stunden auf 125° erhitzt. Es ergaben hierbei:

Koeti XX; aus 10,5 g = 11,4 ccm Destillat wurden 2,82 g Paraffin vom Erstarrungspunkt 43,5° erhalten. Letzterer wurde nach einer zuerst im hiesigen Laboratorium von de Chambrier angewandten Methode bestimmt, nach welcher man einfach beobachtet, bei welcher Temperatur ein an einer Thermometerkugel hängender Paraffintropfen sich nicht mehr bewegt. Dieses Verfahren liefert nach de Chambrier's vergleichenden Versuchen mit andern Methoden übereinstimmende Resultate, und zeichnet sich vor denselben durch Einfachheit und kürzere Zeitdauer der Bestimmungen vorteilhaft aus.

Berbek II; 10,15 g = 10,96 ccm Destillat lieferten 1,57 g Paraffin vom Erstarrungspunkt 45°.

Koeti IV; 10,1 g = 11,05 ccm Destillat lieferten 1,74 g Paraffin vom Erstarrungspunkt 45°.

Es enthalten hiernach an Paraffin:

100 ccm des Destillates über 310°. 100 ccm Rohöl.

Koeti XX	24,74 g	6,43 g
Berbek II	14,27 g	4,00 g
Koeti IV	15,82 g	7,44 g

Die für Rohöl angegebene Menge Paraffin ist etwas zu klein, da auch unter 300° schon geringe Mengen

desselben überdestillieren. Doch wurden dieselben, da sie nicht bedeutend sind und auch für die technische Verwertung der Oele nicht in Betracht kommen, nicht bestimmt.

Die beiden schwersten Oele, Gogor und Roengkoet, enthalten kein Paraffin und sind deshalb als Schmieroele vortrefflich geeignet. Die Destillate über  $310^{\circ}$  erstarren, wie bereits angeführt, selbst bei  $-10^{\circ}$  noch nicht, sondern werden nur dickflüssiger. Je nach den Temperaturgrenzen, in welchen man auffängt, können Schmieröle von beliebiger Consistenz und spec. Gewichte bis 0,95 oder noch höher hergestellt werden, wobei man jedoch in der Technik unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf destillieren muss, um die starke Zersetzung zu vermeiden.

In dieser Eigenschaft, derartige Schmieröle zu liefern, wie auch in den hohen spec. Gewichten der Fraktionen der Normaldestillationen, verhalten sich die Java-Oele ganz analog den kaukasischen, und es wird im folgenden gezeigt werden, dass diese physikalische Aehnlichkeit der Oele dieser beiden Fundorte ihre Parallele und Erklärung findet in der chemischen Gleichartigkeit oder wenigstens annähernden Uebereinstimmung der sie zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe.

## Die chemische Natur der Kohlenwasserstoffe der Erdöle von Java.

Alle Erdöle bestehen zum grössten Teile aus Kohlenwasserstoffen, denen nur geringe Mengen von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen beigemischt sind. Analysen von Erdölen sind von Kraemer und Böttcher und von Engler <sup>1)</sup> ausgeführt und zusammengestellt worden, wobei die genannten Forscher folgende Zahlen erhielten:

Kohlenstoff	79,5 bis 88,7 %
Wasserstoff	9,6 bis 14,0 %
Sauerstoff	bis 6,9 %
Schwefel	bis 1,3 %
Stickstoff	bis 1,1 %

Wenn nun aber auch alle Erdöle sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen zusammensetzen, so gehören dieselben doch nicht einer einzigen Klasse an, sind vielmehr innerhalb eines und desselben Oeles verschieden. Diese Kohlenwasserstoffreihen scheinen in allen Erdölen immer nebeneinander vorzukommen, doch sind ihre relativen Mengen bei den einzelnen Sorten verschieden. Dieselben lassen sich in zwei Gruppen spalten, von denen die eine durch conc. Schwefelsäure gelöst wird, während die andere hierin unlöslich ist. Zu der ersteren gehören die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. Novemberheft 1887 p. 554 u. 648—650.

Aethylen und Acetylenreihe und die Benzolhomologen, während die zweite Gruppe namentlich aus den Paraffinen besteht, denen fast immer, jedoch selten in grösserer Menge die in der Einleitung besprochenen Naphtene beigesellt sind. Letztere werden von rauchender Schwefelsäure, wenn auch schwierig, unter Entwicklung von schwefliger Säure zu Benzolsulfosäure etc. gelöst, während die Paraffine, namentlich die normalen, fast allen Reagentien widerstehen und höchstens direkt zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden.

Im folgenden sollen die Untersuchungen über den Nachweis der einzelnen Kohlenwasserstoffklassen in den Java-Oelen wiedergegeben werden.

### 1. Acetylene und Olefine.

Die Kohlenwasserstoffe dieser beiden Reihen scheinen in den Java-Oelen nicht oder doch höchstens in sehr untergeordneter Menge vorhanden zu sein, denn Brom wird beim Zufügen zu den Destillaten nicht absorbiert, während es von andern Oelen oft mit Zischen aufgenommen wird. Es wirkt erst beim Erwärmen auf das Oel ein unter massenhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch Schwefelsäure wird zwar ein kleiner Teil des Oeles absorbiert, doch scheint dieser grösstenteils aus Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe zu bestehen.

### 2. Paraffine.

Da das höchste Methanhomologe, welches sich noch zur Abscheidung eignet, das Normal-Nonan, bei 150° siedet, so konnten zur Isolierung von Paraffinen nur die beiden Oele Koeti XX und Berbek II dienen. Diese Oele waren aber auch allein geeignet, um auf Brennöl verarbeitet zu werden, zu welchem Zwecke der grösste

mir zur Verfügung stehende Teil verwendet werden musste, da die technische Untersuchung der Oele den Hauptzweck der Arbeit bilden sollte. Dazu kam noch der Umstand, dass die Oele zum grossen Teil aus Naphtenen bestanden, wodurch die Reindarstellung der Paraffine sehr erheblich erschwert wurde. Diese Ursachen veranlassten, dass darauf verzichtet wurde, eine Anzahl von Paraffinen zu isolieren, sondern sich lediglich auf dasjenige zu beschränken, welches in grösster Menge vorhanden war, besonders da es jedenfalls gestattet war, von der Anwesenheit eines einzigen derselben auch auf das Vorhandensein der übrigen zu schliessen. Es war dies das Oktan. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine möglichst grosse Menge der Fraktion 115—135° dargestellt, diese alsdann mit conc. Schwefelsäure behandelt und hierauf mit dem dritten Teil ihres Gewichtes an Brom einige Zeit erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms mittels Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium wurde durch dreimalige Fraktionierung mit aufgesetztem Le Bel auf 120—130° eingeengt und diese Fraktion zehn bis zwölf Mal mit starker rauch. Schwefelsäure behandelt (je etwa einem drittel Volum), bis keine nennenswerte Entwicklung schwefliger Säure mehr auftrat. Nach dem Waschen und Trocknen wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation mit Le Bel'schem Aufsatze die Fraktion 124—125° hergestellt, welche dem Siedepunkt des Normaloktans entspricht. Das spec. Gewicht derselben betrug bei 20° = 0,7132. (Das spec. Gewicht des reinen Normal-Oktans beträgt bei gleicher Temperatur 0,706; die Erhöhung desselben ist durch geringe Beimischung von Okto- oder Isooktonaphten, letzteres bei 122—124° siedend und vom spec. Gewicht 0,7637, verursacht, wie auch durch die Verbrennung bestätigt wurde.)

0,1750 g Substanz gaben 0,5413 g Kohlensäure und 0,2473 g Wasser, entsprechend 0,1476 g C und 0,0275 g H oder in Prozenten:

	Gefunden	Oktan	Oktonaphten
% C	84,34	84,21	85,71
% H	15,71	15,79	14,29

Die Anwesenheit von Paraffinen in den Java-Oelen ist mithin hierdurch nachgewiesen.

### 3. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Fast alle Petroleumarten enthalten die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und musste deshalb auch bei der Untersuchung der Java-Oele auf dieselben Rücksicht genommen werden. Allein bei der geringen Menge, in welcher dieselben in den Erdölen vorkommen, konnte an eine Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation nicht gedacht werden. Sie mussten vielmehr in den Fraktionen, in welchen sie enthalten sein konnten, durch geeignete Verbindungen charakterisiert werden, und als solche eignen sich vor allem die Nitroderivate und die hieraus zu erhaltenden Amine, deren Nachweis leicht und sicher gelingt.

Eine allgemeine, und speciell für Erdöle geeignete Methode, um aromatische Kohlenwasserstoffe überhaupt nachzuweisen, stammt von Gustavson <sup>1)</sup>. Ihre Anwendung beruht darauf, dass Benzol und dessen Homologen bei Gegenwart von Aluminiumbromid mit Brom Aluminiumdoppelverbindungen geben, welche sich nach dem Eindunsten der Lösung in Form kleiner Krystallnadeln abscheiden:

0,01 bis 0,015 g Aluminium werden in ein bis zwei Gramm Brom gelöst und dann ein bis zwei Cubikcen-

<sup>1)</sup> Ber. 16, 2295.

timeter des zu prüfenden Oeles zugegeben. Nach kurzer Zeit wird die Reaktionsmasse auf ein Uhrglas gegossen, auf welchem sich nach dem Verdunsten der Lösung bei Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Krystallnadeln zeigen.

Die Reaktion trat ein, wodurch also der Beweis der Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Java-Oelen erbracht war. Mit diesem allgemeinen Nachweis konnte man sich jedoch nicht zufrieden geben; es mussten vielmehr auch die einzelnen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, und dies geschah, indem man die sehr sorgfältig hergestellten Fraktionen nitrierte, wobei man jedoch die Vorsicht gebrauchen musste, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden, weil sonst die Naphtene in Mitleidenschaft gezogen worden wären und so den ganzen Versuch illusorisch gemacht hätten.

Zunächst wurden aus dem Petroleum durch wiederholte fraktionierte Destillation mit vierkugeligem Aufsatze folgende Fraktionen hergestellt:

- 78—82° mit Benzol,
- 109—113° „ Toluol,
- 135—139° „ m. und p. Xylol,
- 161—171° „ Mesitylen und Pseudocumol.

Der Nachweis der drei ersten Kohlenwasserstoffe gelang leicht, nachdem die Nitroprodukte zu Amidoderivaten reduziert waren, welche die für sie charakteristischen Reaktionen zeigten. Eine Prüfung auf Thio-phen bezw. dessen Homologen durch die Indopheninreaktion ergab deren Abwesenheit.

Zum Nachweis der Trimethylbenzole wurde das Verfahren von Engler <sup>1)</sup> benützt: Die Fraktion 161 bis 171° wurde langsam und unter guter Kühlung zu

<sup>1)</sup> Ber. 18, 2234.

der vierfachen Menge eines Gemisches von zwei Teilen conc. Schwefelsäure und einem Teil Salpetersäure gegeben. Nach längerem Stehen schieden sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $231^{\circ}$  zeigten, welcher dem Trinitromesitylen entspricht. Auch G. Otten <sup>1)</sup> hatte bei gleicher Behandlung aus einem argentinischen Oele (von Mendoza) nur die erwähnten Krystalle vom Schmelzpunkt  $232^{\circ}$  erhalten, während bei den meisten sonstigen Oelen, welche im hiesigen Laboratorium untersucht worden sind, solche vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$  resultierten <sup>2)</sup>, welcher Schmelzpunkt einer Mischung von Trinitromesitylen ( $232^{\circ}$ ) und Trinitropseudocumul ( $185^{\circ}$ ) eigentümlich ist. In den Java-Oelen scheint demnach wie in dem argentinischen nur das Mesitylen vorhanden zu sein, das Pseudocumul also zu fehlen.

#### 4. Naphtene.

Auf einen sichern Nachweis dieser in der Einleitung genau behandelten Kohlenwasserstoffe wurde grosses Gewicht gelegt.

Zunächst wurde zu diesem Zwecke die im hiesigen Laboratorium von C. Schneider <sup>3)</sup> ausgearbeitete Methode angewandt, welche auf folgenden Thatsachen beruht: Vergleicht man die spec. Gewichte der entsprechenden Paraffine, Olefine, Benzolhomologen und Naphtene miteinander, so ergiebt sich eine grosse Verschiedenheit derselben, derart, dass die Benzolhomologen die grössten, die Paraffine die kleinsten specifischen Gewichte besitzen,

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Karlsruhe 1888.

<sup>2)</sup> J. Bock. Inaug. Dissert. Freiburg 1880.

<sup>3)</sup> Inaug. Dissert. Karlsruhe 1888.



und zwischen ihnen in gleichmässiger Reihenfolge die Naphtene und Olefine liegen. Eine gleiche Relation besteht auch in Bezug auf die Brechungsexponenten. Setzt man nun diese beiden Werte in Beziehung zueinander, so stellt der Ausdruck

$$\frac{\text{Brechungsexponent minus 1}}{\text{spec. Gewicht}}$$

das sog. spec. Brechungsvermögen dar, gleiche Temperatur für beide Werte vorausgesetzt. Für das spec. Brechungsvermögen besitzen ebenfalls die aromatischen Kohlenwasserstoffe die höchsten Zahlen und nach ihnen die Olefine, während die Naphtene zuletzt kommen. Die folgende Tabelle mag hierfür ein Beispiel geben, welches jedoch für alle Homologen der aufgeführten Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise gilt:

	Brech.-Exponent	Spec. Gew.	Sp. Brech.-Verm.
Hexan	1,3717	0,6630 (17°)	0,5605
Hexylen	1,3989	0,6997 (0°)	0,5702
Benzol	1,5043	0,8799 (20°)	0,5731
Hexahydrobenzol	1,4126	0,7600 (0°)	0,5429

Werden daher aus einem Kohlenwasserstoffgemische, welches Paraffine, Naphtene und Benzolhomologen (die Olefine kommen, wie oben gezeigt, für vorliegende Oele wenig in Betracht) enthält, die letzteren, wenn auch nur teilweise, durch conc. Schwefelsäure entfernt, so müssen im Rückstand alle drei Faktoren kleiner werden. Nimmt man nun aus diesem Rückstande durch Behandeln mit rauch. Schwefelsäure die Naphtene ganz oder teilweise weg, wodurch also die Paraffine mehr zur Herrschaft gelangen, so werden jetzt spec. Gewicht und Brechungsexponent noch kleiner geworden sein, während das spec. Brechungsvermögen wieder gestiegen sein wird.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurden vier Petroleumdestillate aus allen fünf Oelsorten hergestellt

und zwar 100—150°, 150—200°, 200—250° und 250 bis 300°. Vor jeder Bestimmung waren die Fraktionen sorgfältig gereinigt und getrocknet worden. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden vier Tabellen zusammengestellt:

a. Volum.

	Ungereinigt	N. Beh. m. conc. Schwefels.	dto m. rauch. Schwefels.
100—150°	87 ccm.	84 ccm.	72 ccm.
150—200°	87 "	86 "	76 "
200—250°	141 "	136 "	114 "
250—300°	161 "	151 "	126 "
100—300°	476 "	457 "	388 "

b. Spec. Gewicht bei 15°.

	Ungereinigt	N. Beh. m. conc. Schwefels.	dto m. rauch. Schwefels.
100—150°	0,7608	0,7598	0,7522
150—200°	0,8034	0,8007	0,7899
200—250°	0,8410	0,8380	0,8237
250—300°	0,8655	0,8570	0,8400

c. Brechungsexponent.

Derselbe wurde mit einem Abbé'schen Refraktometer für die Natriumlinie bei 15° bestimmt.

	Ungereinigt	N. Beh. m. conc. Schwefels.	dto m. rauch. Schwefels.
100—150°	1,418	1,417	1,413
150—200°	1,447	1,438	1,433
200—250°	1,458	1,453	1,447
250—300°	1,470	1,463	1,457

d. Spec. Brechungsvermögen.

	Ungereinigt	N. Beh. m. conc. Schwefels.	dto. m. rauch. Schwefels.
100—150°	0,5494	0,5488	0,5490
150—200°	0,5564	0,5470	0,5482
200—250°	0,5446	0,5406	0,5427
250—300°	0,5430	0,5403	0,5441

Betrachtet man nun diese Ergebnisse, so findet man, dass, obgleich durch conc. Schwefelsäure im Durchschnitt nur etwa 4 % absorbiert wurden, dennoch alle drei Werte ziemlich bedeutend gefallen sind, was darauf hindeutet, dass die entfernten Kohlenwasserstoffe vorwiegend oder lauter Benzolhomologen waren, für welche ja jene Faktoren die grössten Werte haben.

Nach dem Entfernen der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde drei- bis viermal mit je etwa dem gleichen Volumen rauch. Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei jedesmal eine bedeutende Erwärmung und reichliche Entwicklung von schwefliger Säure auftrat. Auf diese Weise wurden etwa 16 % des Erdöls gelöst und wie erwartet, spec. Gewicht und Brechungsexponent kleiner, während das spec. Brechungsvermögen sich vergrösserte. Doch war die Behandlung mit der Säure eine durchaus ungenügende, wie ich mich später überzeugte, woselbst über 50 % des Oeles davon gelöst wurden. Die erhaltenen Resultate sind jedoch völlig ausreichend, um das Vorhandensein grösserer Mengen von Naphtenen überzeugend darzuthun.

Die eben besprochene Methode wird jedoch noch vervollständigt durch eine andere, welche von Kraemer und Böttcher<sup>1)</sup> herrührt und welche einfach darin

<sup>1)</sup> Ber. 20, 597.

besteht, dass von einer bestimmten, auf das Sorgfältigste mit conc. Schwefelsäure gereinigten Erdölfraction, innerhalb welcher ein Paraffin und Naphten sieden, das spec. Gewicht bestimmt und genaue Verbrennungen angefertigt werden. Es eignet sich hierzu gut die Fraction 155 bis 160°, welche Normaldekan und Dekanaphten umfasst. Die Verbrennung dieser Fraction stösst jedoch auf Schwierigkeiten, wie schon Kraemer und Böttcher angeführt haben, und zwei im geschlossenen Rohre ausgeführte Elementaranalysen des wiederholt fraktionierten und mit conc. Schwefelsäure behandelten Destillates ergaben ungenügende Resultate. Erst als im offenen und möglichst langen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt wurde, wurden brauchbare, gut übereinstimmende Resultate erzielt:

I. 0,1664 g Substanz lieferten 0,5207 g Kohlensäure und 0,2191 g Wasser, entsprechend 0,1420 g C und 0,0244 g H.

II. 0,1744 g Substanz lieferten 0,5441 g Kohlensäure und 0,2324 g Wasser, entsprechend 0,1484 g C und 0,0258 g H.

Oder in Prozenten:

	I.	II.	Mittel
% C	85,34	85,07	85,22
% H	14,66	14,80	14,73

Das spec. Gewicht der Fraction beträgt 0,775.

Kraemer und Böttcher haben diese Zahlen für vier Oelsorten ermittelt, welche sich je nach ihrem Naphtengehalt in folgender Reihenfolge, in welche ich nun auch das Java-Oel einstelle, darbieten:

	Paraffin C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Tegernsee	Pechelbronn
% C	84,50	84,76	84,90
% H	15,50	15,09	15,34
spec. Gewicht	0,757	0,752	0,752

Oelheim	Java	Baku	Naphten C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
84,86	85,22	85,54	85,72
14,79	14,73	14,62	14,28
0,762	0,775	0,785	0,783

Aus dieser Tabelle erhellt, dass das Java-Oel nächst dem Baku-Oel das naphtenreichste ist; es besteht aus über 50 % derselben. Auf die Unterschiede der einzelnen untersuchten Oele von einander wird später noch eingegangen werden.

### Darstellung eines Brennöles aus den Java-Oelen.

Wie schon oben erwähnt, versteht man unter Brennöl das zwischen 150 und 310° übergehende Destillat des Rohpetroleums. Um dieses Rohdestillat in Handelsware umzusetzen, wird es mit einigen Prozenten conc. Schwefelsäure und hierauf mit Natronlauge oder Sodaauslösung behandelt, wodurch die färbenden und unangenehm riechenden Bestandteile, welche aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen bestehen, weggenommen werden. Zugleich muss von einem Handelspetroleum verlangt werden, dass es nicht bei zu niedriger Temperatur Dämpfe entwickelt, welche mit Luft explosive Gemenge bilden, wodurch eine grosse Gefahr bestehen würde, ein solches Oel in Lampen zu verbrennen. Von den verschiedenen Staaten sind deshalb Minimaltemperaturen festgesetzt worden, bei denen ein zulässiges Petroleum entflammen darf. Deutschland stellt hierfür die geringsten Ansprüche nämlich 21° C,

während andere Länder bedeutend höhere Temperaturen verlangen, z. B. England 49° C, die Schweiz 34° u. s. f. Die Bestimmung dieser oben genannten Temperatur, des sog. Entflammungspunktes, geschieht in Deutschland mittels des Abel-Testers. Das wichtigste Mittel jedoch, um den Wert eines Petroleums zu bestimmen, bildet die Ermittlung der Leuchtkraft desselben durch photometrische Messung.

Da von den untersuchten Java-Oelen, wie gleichfalls bereits bemerkt worden ist, nur die beiden leichtesten Oele Koeti XX und Berbek II alle für ein Leuchtöl nötigen Bestandteile enthalten, so wurde auch nur aus diesen ein solches hergestellt, während sich die übrigen drei Oele nicht dazu eignen. Zu diesem Behufe wurde eine Mischung von je einem Liter jedes der beiden Oele aus einer Retorte destilliert und hierbei bis 150° 400 ccm oder 20% des Essenzgemisches erhalten, welches ein spec. Gewicht von 0,7433 zeigte. Die Fraktion 150 bis 310° resultierte in einer Ausbeute von 920 ccm, gleich 46% vom angewandten Rohöle. Dieselbe zeigte nach dem Reinigen mit conc. Schwefelsäure, Waschen und Trocknen ein spec. Gewicht von 0,8339 und ihr Entflammungspunkt lag über 40°. Es wurde deshalb noch die Fraktion 125—150° zugegeben, wodurch die Ausbeute an Brennöl auf 55% stieg. Das spec. Gewicht betrug alsdann 0,8246, der Entflammungspunkt 35° (751 mm), lag also noch immer weit über der gesetzlichen Grenze von 21°. Von diesem Brennöl wurde alsdann die spec. Viscosität bestimmt, welche dazu dient, die Aufsteigefähigkeit im Dochte ungefähr anzuzeigen. Die Bestimmung wurde im Engler'schen<sup>1)</sup> Viscosimeter von 1,57 mm Ausflussöffnung ausgeführt und auf Wasser von 20° bezogen:

1) C. Engler. Das Erdöl von Baku. Ein Reisebericht. p. 76.

Die Auslaufszeit des Wassers betrug hierbei 201,2 Sekunden, diejenige des Oeles 272,5 Sekunden, woraus eine spec. Viscosität von  $^{272,5}/_{201,2} = 1,355$  folgt. Da diese Zahl eine ziemlich hohe ist, besonders aber auch deshalb, weil, wie angeführt die Java-Oele eine grosse Uebereinstimmung mit den kaukasischen Oelen besitzen, aus welchen die Brennöle zwischen 125 und 280° ab- geschieden werden, so wurde ein gleiches auch für das Java-Brennöl durchgeführt, und von dem bereits fertig gestellten Petroleum die Fraktion über 280° weggenommen. Hierdurch fiel die Ausbeute an demselben, bezogen auf Rohöl auf 49%, die jedoch immer noch eine günstige zu nennen ist. Das spec. Gewicht ging infolgedessen auf 0,8158 zurück, der Entflammungspunkt auf 33,5° (749 mm). Die Auslaufszeit im Engler'schen Viscosimeter betrug 243 Sekunden, mithin die spec. Viscosität  $^{243}/_{201,2} = 1,209$ . Die spec. Viscosität anderer Oele stellt folgende Tabelle dar:

	Spec. Gew.	Spec. Viscosität
Standardöl	0,800	1,413
Mendozaöl	0,822	1,260
Kaiseröl	0,795	1,188
Baku-Oel	0,825	1,188
Java-Oel	0,8158	1,209

Von dem fertigen Brennöle wurde dann noch eine Normaldestillation ausgeführt:

Fraktion	Volum	Spec. Gewicht	Abs. Gewicht
100—125°	1,6 ccm	0,7517	1,20 g
125—150°	19,6	0,7757	15,20
150—175°	16,2	0,7951	12,88
175—200°	15,2	0,8160	12,40
200—225°	15,6	0,8315	12,97
225—250°	15,4	0,8447	13,01
250—280°	11,2	0,8527	9,55
Rückstand	5,2		

93,2 % des Oeles gingen also innerhalb der verlangten Temperaturgrenze über.

### Photometrierung des fertigen Leuchtöles.

Zu dieser Untersuchung wurde ein Bunsen'sches Photometer benützt und das Oel in zwei Lampen vom System Wild-Wessel von 10 und 14 Linien gebrannt. Die Flamme wurde so hoch geschraubt, als es ohne dass Russen eintrat möglich war; während der Dauer des Versuches wurde nichts mehr verstellt. Die Photometrierung begann nach Erwärmung der oberen Lampenteile, nach etwa einer viertel Stunde. Bezogen wurde die Lichtstärke auf eine 50 mm hohe Flamme der Hefner-Alteneck'schen Amylacetatlampe und in Normkerzen des Vereins der deutschen Gas- und Wasserfachmänner umgerechnet (1 Hefner-Alteneck = 0,827 Normkerzen). Die Dauer des Versuchs betrug beim 14 Linienbrenner 5 Stunden, beim 10 Linienbrenner 7 Stunden. Der Oelverbrauch wurde nach der zweiten, fünften und siebten Stunde festgestellt, die Ablesung dagegen jede Stunde vorgenommen.

	14-Linienbrenner	10-Linienbrenner
Beginn	10,4 H.A. = 8,6 N.K.	8,2 H.A. = 6,8 N.K.
N. d. 1. Stunde	10,3 " = 8,4 "	8,0 " = 6,6 "
" " 2. "	10,2 " = 8,4 "	7,2 " = 6,0 "
" " 3. "	9,8 " = 8,1 "	7,2 " = 6,0 "
" " 4. "	9,4 " = 7,8 "	7,2 " = 6,0 "
" " 5. "	8,1 " = 6,7 "	7,2 " = 6,0 "
" " 6. "		7,15 " = 5,9 "
" " 7. "		7,1 " = 5,9 "
Mittl. Lichteffect	9,7 " = 8,0 "	7,4 " = 6,1 "



Der Oelverbrauch stellt sich wie folgt:

	14 Linienbr.	10 Linienbr.
In den 2 ersten Stunden pro Stunde	38,5 g	27,5 g
„ „ 3 folgend. „ „ „	38,3	27,0
„ „ 2 „ „ „		27,5
Mittlerer Oelverbrauch „ „	38,4	27,3

Derselbe bleibt also bei beiden Lampen ziemlich konstant. Er beträgt pro Stunde und Normalkerze

beim 14 Linienbrenner 4,80 g

„ 10 „ 4,47 g,

ist also bei letzterem etwas geringer; auch ist der Lichteffect beim 10 Linienbrenner konstanter, so dass für diesen die Verhältnisse günstiger liegen als für den 14-Linienbrenner.

Es möge noch eine Parallele zwischen dem Java-Oele und einem Baku-Oel von Nobel in Illowo gezogen werden, und zwar für den 10-Linienbrenner. Der Vergleichbarkeit wegen sind auch die Zahlen für gewöhnliches amerikanisches Brennpetroleum der Stadt Karlsruhe angeführt. Dieser Vergleich fällt zwar nicht sehr zugunsten des Java-Oeles aus, doch ist zu erwarten, dass bei der technischen Darstellung dieses Oeles eine etwas bessere Qualität erhalten wird.

	Java	Baku	Amer. Oel
Specificsches Gewicht	0,8158	0,820	0,809
Entflammungspunkt	33,5°	31°	25,5°
Specifiche Viscosität	1,209	1,188	1,413
Mittlerer Lichteffect in der			
1. Stunde	6,7	8,35	8,55 N.K.
Lichteffect am Ende des			
Versuchs	6,0	7,6	6,5 „
Mittlerer Lichteffect während			
5 Stunden	6,2	7,86	7,72 „

	Java	Baku	Amer. Oel
Oelverbrauch in einer Stunde	27,3	29,2	28,7 g
„ pro Stunde und Normalkerze	4,47	3,76	3,7 g

Das Baku-Oel gibt mit dem Brenner von Schuster und Bär mit verstärkter Luftzufuhr bessere Resultate, doch reichte das Material leider nicht aus, um auch mit dem Java-Oele einen Versuch in dieser Lampe anzustellen.

Erwähnt sei noch, dass das spec. Gewicht des Oeles nach der Photometrierung dasselbe war wie vorher.

### Untersuchung des Wassers von dem Erdöl aus Roengkoet.

In dem dicksten und schwersten der untersuchten Java-Oele befand sich eine kleine Menge Wassers, welches jedenfalls mit dem Oele zugleich zu Tage getreten war (eine Mitteilung hierüber lag nicht vor). Dasselbe besass wie fast jedes derartige mit Petroleum vorkommende Wasser einen salzigen Geschmack; es zeigte das spec. Gewicht 1,0156 und hinterliess nach dem Eindampfen einen Rückstand von 2,71 %. Dieser relativ hohe Salzgehalt, der mit dem von Meerwasser ziemlich übereinstimmt, macht es wahrscheinlich, dass jenes Oel mit dem Meere in Verbindung steht oder gestanden hat.

Eine qualitative Untersuchung ergab Natrium, Magnesium, Chlor und Spuren von Calcium und Schwefelsäure: ein weiterer Beweis für obige Annahme. Die quantitative Analyse zeigte folgende Zusammensetzung:

100 Teile Wasser enthalten  
2,13 Teile Chlornatrium,  
0,58 „ Chlormagnesium,  
Spuren von Gyps.

Diese Angaben wurden, da mir von dem Wasser nur sehr wenig zur Verfügung stand, aus dem ermittelten Chlorgehalt berechnet, und können deshalb keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit machen.

## Schlussbemerkungen.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen der fünf Java Oele ergibt sich folgendes:

### 1. Chemische Natur der Oele.

Die untersuchten Java-Oele bestehen zum grössten Teile aus Kohlenwasserstoffen der Naphtenreihe, wie sowohl die hohen spec. Gewichte der Fraktionen, als der hohe Kohlenstoffgehalt, als auch ihr Verhalten in Bezug auf Lichtbrechung beweist. Sie stehen in dieser Beziehung der kaukasischen Naphta von allen bekannten Erdölen am nächsten, was sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften kundgibt.

Nächst den Naphtenen sind die Paraffine am reichlichsten vertreten, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe in nur geringer Menge vorhanden sind. Homologe des Aethylens oder Acetylens konnten nicht nachgewiesen werden.

Es soll an dieser Stelle noch eine Tabelle wiedergegeben werden, in welcher einige Erdöle nach den spec. Gewichten ihrer Fraktionen angeführt sind:

Erdöl von	140—160°	190—210°	240—260°	290—310°
Pennsylvanien	0,7550	0,7860	0,8120	0,8325
Tegernsee	0,7465	0,7842	0,8130	0,8370
Pechelbronn	0,7550	0,7900	0,8155	0,8320
Oelheim	0,7830	0,8155	0,8420	0,8625
Baku	0,7820	0,8195	0,8445	0,6840
Koeti XX	0,7830	0,8241	0,8527	0,8803
Berbek II	0,7891	0,8256	0,8552	0,8821
Koeti IV	—	0,8307	0,8485	0,8694
Roengkoet	—	—	0,8846	0,9117
Gogor	—	0,8522	0,8920	0,9210
Naphtene	0,77	0,81	0,83	—

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Java-Oele, namentlich Gogor und Roengkoet, selbst gegenüber dem Baku-Oele abnorm hohe spec. Gewichte besitzen, welche nicht mehr allein durch Naphtene erklärt werden können. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in diesen Oelen ausserdem noch sehr kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe (abgesehen von den in geringer Menge vorkommenden aromatischen), vielleicht bis  $C_n H_{2n-12}$ , enthalten sind, wie solche von Markownikoff<sup>1)</sup> im Baku-Oele und von Kraemer und Böttcher<sup>2)</sup> in Teerölen nachgewiesen worden sind, und welche spec. Gewichte bis 1,0 oder noch höher besitzen. Das Oel Gogor scheint auch, wie sein Geruch beweist, ziemliche Mengen von Naphtensäuren zu enthalten.

## 2. Verwendbarkeit.

Koeti XX und Berbek II liefern etwa 50 % eines Brennöles und 15 % Leichtöle, während die Rückstände

1) Ann. 234, 89.

2) Ber. 20, 595.

sehr gut auf Paraffin verarbeitet werden können. Für die Darstellung des Brennöles empfiehlt es sich, die Fraktion 125—280 ° zu verwenden, oder in der Technik vom spec. Gewicht 0,760 bis 0,865 aufzufangen. Die Oele werden vorteilhaft in Lampen mit starker Luftzufuhr verbrannt.

Koeti IV lässt sich eventuell in Mischung mit jenen beiden Oelen auf Brennöl verarbeiten, wobei man jedoch die Destillation nicht soweit treiben darf als mit jenen allein. Eine Abscheidung des Paraffins lohnt sich auch bei diesem Oele; doch ist es im ganzen das minderwertigste der fünf Sorten.

Gogor und Roengkoet sind dagegen wegen ihres völligen Mangels an Paraffin und ihrer hohen spec. Gewichte sehr wertvoll zur Herstellung vortrefflicher Schmieröle, welche den aus den Baku-Oelen hergestellten, völlig gleichzustellen sind.

Die ...  
Gewicht ...  
verfügt ...  
Koch ...  
beim ...  
die ...  
eine ...  
bei ...  
verfügt ...  
Gegen ...  
das ...  
wenn ...  
Samm ...  
ten ...



N11< 51972317 090

KIT-Bibliothek



