

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis des Kaukasischen Petroleums**

**Levin, Ignatz**

**1886**

III. Nachweis von Kohlenwasserstoffen der aromatischen und Fett-Reihe in  
Petroleum aus Baku

[urn:nbn:de:bsz:31-273647](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273647)

### Nachweis von Kohlenwasserstoffen der aromatischen und Fett-Reihe in Petroleum aus Baku.

In der oben entwickelten Theorie über die Entstehung des Petroleums haben wir dargethan, dass die auf dem europäischen Continent aufgefundenen Petroleumlager, da sie sämtlich neueren geologischen Bildungen angehören, ihre Entstehung fast gleichzeitigen und analogen Vorgängen verdanken. Dementsprechend müssten dieselben auch eine im Grossen und Ganzen ähnliche Zusammensetzung besitzen, was jedoch mit den bisherigen Forschungen nicht übereinstimmt. Im Gegentheil waren in den elsässer, den galizischen, den italienischen Petroleumarten aromatische Kohlenwasserstoffe aufgefunden worden, während nach den Arbeiten von Beilstein und Kurbatoff<sup>1)</sup> in den Petroleumarten der Apscheron Halbinsel aromatische Kohlenwasserstoffe nicht vorhanden waren.

Da jedoch ausser obiger Theorie das hohe specifische Gewicht des kaukasischen Petroleums einen Gehalt an kohlenstoffreicheren Verbindungen erwarten lässt, so war es interessant, die Oele aus Baku eingehend bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zu untersuchen.

Bekanntlich gelingt es nur ausnahmsweise, aus einem Petroleum irgend einen Kohlenwasserstoff durch fractionirte Destillation zu isoliren, obwohl letztere ja sonst häufig zur Trennung unzersetzt destillirender organischer Verbindungen angewendet wird. Das Petroleum ist ein zu complicirt zusammengesetztes Gemenge der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe und die Siedepunkte der einzelnen Verbindungen sind so wenig von einander verschieden, dass die fractionirte Destillation fast immer nur zur Trennung mehrerer ziemlich gleich hoch siedenden Kohlenwasserstoffe von der grossen Menge der übrigen dienen kann. Bei der weiteren Untersuchung einer solchen Fraction sucht man daher gewisse Kohlenwasserstoffverbindungen zu erhalten, welche durch ihre Eigenschaften die Trennung von den übrigen ermöglichen. Man kann entweder

<sup>1)</sup> Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1880 XIII p. 1818.

durch Behandlung mit Salpetersäure aus den etwa vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffen Nitrokörper herstellen und diese dann von den fetten Kohlenwasserstoffen, welche nicht fähig sind, mit Salpetersäure Nitrokörper zu bilden, trennen oder man kann in ähnlicher Weise auch durch Behandeln mit Brom oder einem anderen Halogen Halogen-substitutionsproducte zu gewinnen suchen, welche von aromatischen Kohlenwasserstoffen gewöhnlich leicht gebildet werden. Brom wirkt allerdings auch auf die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe ein, indem es bei gesättigten Kohlenwasserstoffen Substitutionsproducte, bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen Additionsproducte liefert, jedoch lassen sich die aromatischen Bromproducte meist leicht von denen der Fettreihe scheiden. Eine oft angewendete Methode, die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe von denen der aromatischen Reihe zu trennen, ist endlich die Darstellung der Sulfosäuren durch Behandlung mit Schwefelsäure. Da die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe von Schwefelsäure nicht angegriffen werden, so kann man dieselben auf diese Weise als solche gewinnen, während man die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form der Sulfosäuren erhält. Gemischt mit diesen letzteren sind dann allerdings auch noch die Sulfosäuren, welche bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Homologen des Aethylens entstehen, doch lassen sich auch diese durch geeignete Methoden von den Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe trennen.

Zu meinen Untersuchungen verwendete ich ein Leuchtöl, bezogen aus einem der Gesellschaft Gebrüder Nobel gehörigen Reservoir in Illowo, ein Oel, welches aus Rohölen von Baku hergestellt war. Aus demselben wurden zunächst alle bis 200° siedenden Theile abdestillirt und aus dem Destillat zwei Fractionen von 150—170° und 170—190° gewonnen. Aus je 700 gr Leuchtöl wurden auf diese Weise je 100 gr dieser Fractionen erhalten. Ich richtete mein Augenmerk hauptsächlich auf diese Fractionen, weil in diesen Pseudocumol und Mesitylen vermuthet werden konnten, Kohlenwasserstoffe, welche J. Bock<sup>1)</sup> im

<sup>1)</sup> J. Bock, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1880.

amerikanischen, elsässer und galizischen Petroleum schon nachgewiesen hat.

Zur Darstellung von Nitroderivaten wurden in einem Kolben 50 cc der Fraction 170—190° mit einem Gemisch von 100 cc englischer Schwefelsäure und 50 cc Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,33 übergossen, es trat jedoch hierbei keine Reaction ein. Als unter den gleichen Umständen rauchende Salpetersäure angewendet wurde, war die Reaction so heftig und tiefgreifend, dass trotz starker Kühlung die Kohlenwasserstoffe theilweise zersetzt wurden. Ein normaler Verlauf der Reaction wurde jedoch erreicht, als eine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,52, aus welcher ich durch einen starken Luftstrom vorher alle Dämpfe von Untersalpetersäure ausgetrieben hatte, angewendet wurde; es wurde jedoch auch hierbei für gute Kühlung gesorgt. Nach längerem Stehen (5—6 Tage) schied sich an der Berührungsfläche von Säure und Petroleum ein Nitroproduct ab, welches deutlich gelbe und weisse Krystalle nebeneinander erkennen liess und also schon hierdurch als ein Gemenge zweier Verbindungen charakterisirt war. Die Krystalle wurden auf einem Glaswollefilter gesammelt und von der anhaftenden Säure mit Wasser und verdünnter Natronlauge gereinigt, das noch anhaftende Oel mit Alkohol abgewaschen. Im Filtrat versuchte ich durch Zusatz von Wasser noch Nitroderivate auszuschcheiden, es gelang mir dies jedoch nicht, es schieden sich vielmehr nur schmutzig grügraue, wenig charakterisirte Producte ab.

Die auf dem Filter zurückbleibende gelbrothe Krystallmasse ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, nur schwierig vollständig löslich in heissem absolutem Alkohol, worin sich jedoch ein Theil der Krystalle leicht löste. Es wurde deshalb zur Trennung folgendermassen verfahren. — In einem Rundkölbchen wurden die Krystalle mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge absoluten Alkohols übergossen und einige Zeit mit demselben am Rückflusskühler gekocht. Der überstehende Alkohol, der einen Theil der Krystalle gelöst enthielt, wurde nun unter Anwendung eines Heiss-Wasser-Trichters filtrirt, der Rückstand aber nochmals mit Alkohol behandelt. Aus den heissen alkoholischen Filtraten schieden sich sofort

spiessige Krystalle aus; dieselben zeigten nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 185°, was auf Trinitropseudocumol hindeutete. Eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte diese Vermuthung:

Angewandte Substanz = 0,3345 gr	
Gewicht der gefundenen CO <sub>2</sub> = 0,524 gr;	Berechnet für
dies entspricht: 0,142 gr C	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
oder in Procenten = 42,45 C	C = 42,35 %
Gewicht des gefundenen H <sub>2</sub> O = 0,108 gr	H = 3,53 „
dies entspricht: 0,0119 gr H	N = 16,47 „
oder in Procenten = 3,6 H	

Die bei der Behandlung mit heissem Alkohol zurückbleibende Krystallmasse war nun von rein weisser Farbe und zeigte nach 8 maligem Umkrystallisiren aus Benzol, in dem sie leicht löslich war, den constanten Schmelzpunkt 232°. Da Trinitromesitylen auch bei 232° schmilzt und eine Elementaranalyse gut auf die Zusammensetzung dieser Verbindung stimmt, so darf dieses Product zweifellos als aus Trinitromesitylen bestehend angesprochen werden.

Angewandte Substanz = 0,2823 gr.	
Gewicht der gefundenen CO <sub>2</sub> = 0,438 gr;	Berechnet für
dies entspricht = 0,1194 C	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
oder in Procenten = 42,27 C	C = 42,35
Gewicht der gefundenen H <sub>2</sub> O = 0,0936 gr;	H = 3,53
dies entspricht 0,0104 H	N = 16,47
oder in Procenten = 3,68 H	

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,350 gr  
N gefunden 16,62 %.

Ein Versuch, diese Nitroverbindung in die Amidoverbindung überzuführen, scheiterte an der grossen Beständigkeit derselben. Die verschiedensten Reductionsmittel, wie: Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure, alkoholisches Schwefelammonium etc. blieben ohne Wirkung, ein Verhalten, das dem von Fittig<sup>1)</sup> aus dem Steinkohlentheer dargestellten Trinitromesitylen entspricht.

<sup>1)</sup> Annalen CLI pag. 265.

Auch Bromderivate konnten aus der Fraction 170—190<sup>o</sup> hergestellt werden. Da die Versuche, bei directer Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe bromirte Producte zu erhalten, zu keinem Resultate führten, so wurden 50 gr der Fraction zunächst mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und hierauf die gleiche Gewichtsmenge Brom tropfenweise zugegeben. Das Gemisch erwärmte sich kaum, auch war keine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken. Nach mehrtägigem Stehen sonderte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die mittelst eines Scheidetrichters leicht getrennt werden konnten. Die untere Schicht von dunkelrother Farbe erwies sich im Wesentlichen als ein Gemenge des zugesetzten Alkohols mit den aus diesem durch entstandenen Bromwasserstoff gebildeten Producten. Zu der oberen hellgelben öligen Schicht wurde, um die Einwirkung des Broms zu vollenden, nochmals dieselbe Menge Brom zugegeben, wobei unter Wärmeentwicklung Bromwasserstoff austrat; die Flüssigkeit färbte sich schliesslich durch freies Brom dunkelroth. Nach einigen Stunden schied sich ein Brom-Product in spiessigen Nadeln aus; durch Abkühlen in einer Kältemischung konnte diese Ausscheidung noch vermehrt werden. Die Krystalle wurden auf einem Glaswollefilter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolzen dieselben constant bei 225<sup>o</sup>. — Da dieser Schmelzpunkt sowie die Löslichkeitsverhältnisse und andere physikalische Eigenschaften mit denen des Tribrompseudocumols übereinstimmen, so begnügte ich mich, eine Brombestimmung auszuführen.

Angewandte Substanz = 0,3411 gr. Berechnet für  $C_9H_9Br_3$ :  
Gewicht der gefundenen Ag Br = 0,541 gr. Br = 67,22 %  
Gewicht der gefundenen Br = 0,2302 H = 2,52  
oder in Procenten 67,48 Br. C = 30,25

Auf Grund dieser Analyse sowie des sonstigen Verhaltens kann die Verbindung als Tribrompseudocumol angesprochen werden.

Grodnitzky<sup>1)</sup> beschreibt, dass bei der Behandlung seiner

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Karlsruhe 1884.

auf ähnliche Weise erhaltenen Bromproducte mit feuchtem Silberoxyd sich Nonylen abschied. Ich versuchte auf gleiche Weise Kohlenwasserstoffe der Fettreihe auszuschcheiden, jedoch liessen sich hierbei keine charakterisirten Producte erhalten. Ich verfuhr deshalb, um einen der in vorliegendem Petroleum enthaltenen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu isoliren, auf andere Weise, indem ich durch Behandlung mit Schwefelsäure die aromatischen Verbindungen in Form ihrer Sulfosäuren ausschied. Es war jedoch zu diesem Zweck nothwendig, eine engere Fraction anzuwenden, und ich wählte hierzu die Fraction von 149—151°, da gerade innerhalb dieser Grade bedeutendere Mengen von Kohlenwasserstoffen überdestillirten.

20 gr dieser Fraction wurden mehrmals mit der dreifachen Gewichtsmenge kalter rauchender Schwefelsäure in einem Messcylinder gut durchgeschüttelt, bis keine Volumverminderung mehr zu bemerken war. Sodann wurden die Kohlenwasserstoffe von der Schwefelsäure im Scheidetrichter getrennt und wiederholt erst mit Wasser, dem wenig Natronlauge zugesetzt war, sodann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich destillirt. Der Siedepunkt hatte sich nicht verändert und mehrere Dampfdichtebestimmungen zeigten, dass durchaus noch kein einheitlicher Körper vorlag.

Wurde jedoch die zur Sulfurirung dienende Schwefelsäure auf 40—50° erwärmt, so verlief die Reaction ungleich energischer. Während bei der vorigen Behandlung von 20 gr Kohlenwasserstoffen, 8 gr, also 40 % durch Sulfurirung entfernt wurde, so gingen bei dieser zweiten Behandlung von 20 gr der aus obigem Process resultirenden Kohlenwasserstoffe nochmals 8 gr in die Schwefelsäure in Lösung. Das hinterbliebene Oel wurde gewaschen, getrocknet und wiederholt destillirt, wobei es den Siedepunkt 149°—151° zeigte. Es gab bei den ausgeführten Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Victor Meyer folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz	= 0,051 gr
$B$ = Barometerstand	= 758 mm
$t$ = Temperatur	= 21°
$V$ = gefundenes Volumen	= 9,75 ccm

$t^{\circ}$  = Temperatur des Wassers = 20<sup>o</sup>  
 $Wt^{\circ}$  = Tension des Wasserdampfs bei  $t^{\circ}$  = 17,3  
 $D$  = Dampfdichte  
 $S$  = Angewandte Substanz.

$$D = \frac{s(1 + 0,00366 t) 587780}{(B - Wt^{\circ}) V} = 4,47.$$

II. Angewandte Substanz = 0,0505 gr

$$B = 744,4$$

$$t = 17,5$$

$$V = 9,6$$

$$t^{\circ} = 16$$

$$Wt^{\circ} = 17,1$$

$$D = 4,52$$

Berechnet für Nonan 4,541.

Eine hierauf ausgeführte Elementaranalyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,1670 gr

Gewicht des gefundenen  $\text{CO}_2$  = 0,5153; Berechnet für

dies entspricht = 0,1405 C

oder in Procenten = 84,13 C

Gewicht des gefundenen  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,2376;

dies entspricht = 0,0264 H

oder in Procenten = 15,80 H

$\text{C}_9\text{H}_{20}$

$(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$

C = 84,37 %

H = 15,62 %

Da es mir gelungen war, Pseudocumol und Mesitylen in Form ihrer Nitro- und Bromderivate in dem vorliegenden kaukasischen Petroleum nachzuweisen, so hoffte ich, in der Fraction 149—151<sup>o</sup> auch noch das dritte Cumol, das Aethylmethylbenzol, welches innerhalb dieser Temperaturgrade siedet, aufzufinden. Dieser Kohlenwasserstoff konnte in Form seiner Sulfoverbindung in der zur Reindarstellung des Nonans verwendeten Schwefelsäure enthalten sein. Es wurde deshalb, um diese Verbindung zu erhalten, die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure mit Bariumcarbonat abgestumpft, so jedoch, dass die Lösung noch stark sauer blieb. Das Filtrat hiervon wurde, um das Strontiumsalz (welches nach den Angaben Jacobsens<sup>1)</sup> die charakterisirteste Verbindung dieser Sulfosäure ist) zu erhalten, mit Strontiumcarbonat im Ueber-

<sup>1)</sup> Annalen.



schuss versetzt. Das so gebildete sulfosaure Strontium konnte jedoch nur als braunes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver erhalten werden, welches sich nicht als genügend rein für die Analyse erwies.

Ich werde jedoch nicht verfehlen, später diese Verbindung noch näher zu studiren.

Wie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, ist es mir gelungen, in einem kaukasischen Petroleum aus Baku aromatische Kohlenwasserstoffe, nämlich Pseudocumol und Mesitylen und einen Repräsentanten der Fettreihe das Nonan nachzuweisen. Da aus den Versuchen von Wreden<sup>1)</sup> hervorgeht, dass aus den hydrirten Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n}$  sich die Carbüre  $C_n H_{2n-6}$  nicht oder nur äusserst schwierig zurückbilden, obige Nitro- und Bromderivate also nicht aus hydrirten Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_n H_{2n}$  entstanden sind, so stehen diese Resultate einigermassen im Gegensatz zu denen von Beilstein und Kurbatoff, nach deren Studien aromatische Kohlenwasserstoffe in den Oelen der Apscheron-Halbinsel nicht vorhanden sind. Andererseits bilden dieselben einen neuen Beleg für die Ansicht, dass das Petroleum des europäischen Continents, als nahezu gleichzeitig in der Tertiärperiode gebildet, auch annäherd eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen muss.

#### IV. Prüfung des kaukasischen Petroleums auf seinen Werth als Leuchtmaterial, insbesondere in Vergleich mit dem amerikanischen Leuchtöl.

##### 1. Untersuchung des Petroleums durch fractionirte Destillation.

Wie oben gezeigt worden ist, sind über die chemische Natur des kaukasischen Petroleums schon mannigfaltige Untersuchungen gemacht, jedoch noch sehr wenig Versuche ange-

<sup>1)</sup> Ber. d. Dtsch. Ch. Ges. 1880 pag. 1818.