LXIV.

Ueber die flüchtigsten Bestandtheile des amerikanischen Steinöls.

Von

E. Ronalds.

(Journ. of the chemic. soc. Ser. 2. vol. III. p. 54.)

Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich aus rohem amerikanischen Steinöl ein entzündliches und, mit Luft gemischt, explosives Gas, welches sich in noch grösserer Menge in den flüchtigeren flüssigen Destillationsproducten findet, und davon abdestillirt, selbst in der stärksten Kälte nicht condensirt werden kann.

Die flüssigen Bestandtheile des Steinöls bestehen nach Pelouze, Cahours und Schorlemmer im wesentlichen aus einem Gemisch von Homologen des Sumpfgases und haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}.H$. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, zu erforschen, ob jene nicht condensirbaren flüchtigen Bestandtheile des Petroleums in dieselbe oder eine andre Reihe gehörten.

Ich sammelte zu dem Behufe das Gas, welches in den Originalgefässen über dem rohen Steinöl sich anhäufte, bei einer Temperatur von -1° über Wasser auf. In Berührung mit einer Flamme entzündete es sich sogleich und brannte mit schwach bläulichem Lichte ohne Explosion ab. Aus canadischem viel dichterem Steinöl entwickelte sich bei dieser Temperatur kein brennbares Gas.

Das Gas wurde weder von Schwefelsäure noch von Bromwasser angegriffen; irgend beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen der ölbildenden, wie der Benzolreihe waren also nicht vorhanden.

Ueber Quecksilber mit Kali und pyrogallussaurem Kali behandelt, ergab sich darin ein Gehalt von 1,27 p.C. Kohlensäure und 6,58 p.C. Sauerstoff. Die eudiometrische Bestimmung des von Kohlensäure und Sauerstoff freien Gases ergab:

	Beobachtetes Volumen.	Druck M.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	133,1	0,3099	9 ₀	39,934
Gas mit Luft	392,8	0,5666	9	215,47
Gas mit Luft und Sauerstoff	465,6	0,6391	8,2	288,92
Nach der Explosion	421,3	0,5940	10	245,09
Nach Absorption d. Kohlens.	383,4	0,5515	8	205,23
Nach Zusatz v. Wasserstoff	474,3	0,6395	3,8	299,15
Nach der Explosion	346,5	0,5062	4	172,56

Nach Abzug des Stickstoffs, 23,4 Volumina oder 54 p.C. des ursprünglichen Gases, bleibt für das Verhältniss des Kohlenstoffs zur Condensation und zur Kohlensäure:

16,534 : 43,83 : 39,86
oder 100 : 256 : 241

Von Sauerstoff wurden 67,16 Volumina oder die 4,06fache Menge des Kohlenwasserstoffs verbraucht. Da nun aus der ölbildenden und der Benzolreihe, Glieder nicht vorhanden sind, so ist wohl anzunehmen, dass der Kohlenwasserstoff eine den flüssigen Bestandtheilen des Steinöls ähnliche Zusammensetzung habe, wo er dann ein Gemisch von Aethyl- und Propylhydrür sein muss, von denen das erstere für das Verhältniss des Kohlenwasserstoffs zur Condensation und zur Kohlensäure 1 : 2,5 : 2, Propylhydrür aber 1 : 3 : 3 verlangt.

Aus der Analyse lässt sich berechnen, dass beide Körper in fast gleichem Verhältnisse neben einander vorkommen, indem auf 7,94 Aethylhydrür, C_2H_6 , 8,01 Propylhydrür, C_3H_8 , kommen. Dass diess richtig ist, beweist die verbrauchte Menge Sauerstoff, welche grösser ist, als das Mittel aus der zur Verbrennung eines jeden der beiden Kohlenwasserstoffe für sich nöthigen Menge Sauerstoff.

Aethylhydrür verlangt das 3,5fache, Propylhydrür das 5fache seines Volumens Sauerstoff.

Das über dem Steinöl befindliche Gas besteht daher aus:

Kohlensäure	1,27
Sauerstoff	6,58
Stickstoff	54.
Kohlenwasserstoff $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_6 \\ C_3H_8 \end{array} \right\}$	38,15

Das Gemisch ist nicht explosiv, sondern wird es erst auf Zusatz einer grösseren Menge Luft.

Die zuerst übergegangenen flüssigen Destillationsproducte des Steinöls, deren spec. Gew. = 0,666 war, wurden von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Brom nicht merklich angegriffen. Bei 25° entwickeln sich daraus Gasblasen in grosser Menge, dann hört das Sieden plötzlich auf, trotzdem fortwährend bis zu 65°—70° bedeutende Mengen Gas und condensirbarer Flüssigkeit übergehen, so dass noch unter 100° alles verdampft ist.

In ihrem Verhalten ähnelt diese Flüssigkeit sehr dem von einem New-Yorker Arzte unter dem Namen „Kerosolen“ oder „Kerosoform“ eingeführten Anästheticum, welches bei einem spec. Gew. von 0,6336 bei 28° zu sieden begann, und schon bei 70° völlig verflüchtigt war, so dass es fast nur aus einem Gemisch von Amyl- und Hexylhydrür bestehen konnte.

Durch gelindes Erwärmen wurde aus einer grösseren Menge des obigen Destillationsproducts zuerst das nichtcondensirbare Gas entfernt und durch ein metallenes, von Eis und Salz umgebenes Kühlrohr geleitet, aus dem vorher durch Kohlensäure alle Luft vertrieben worden. Die beiden ersten Partien zeigten nach Abzug des Sauerstoffs und der Kohlensäure in ihrer Zusammensetzung wenig Unterschied von dem oben analysirten, über dem rohen Oel befindlichen Gase.

Gas.	Condensation.	Kohlensäure.
8,289	: 22,947	: 19,045
100	: 277	: 242
Verbrauchter Sauerstoff		32,338.
7,275	20,70	17,586
100	280	240
Verbrauchter Sauerstoff		31,07.

Das etwas später übergehende Gas näherte sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Propylhydrür. Es wurde, bevor es in das Eudiometer gebracht wurde, nur mit Kali behandelt. Der Sauerstoff wurde in einem besonderen Quantum zu 2,44 p.C. bestimmt.

	Beobach- tes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf ge und 1 M. Druck redu- cirt.
Gas	39,723	0,2817	15,1	10,604
Nach Zusatz von Sauerstoff	160	0,3939	16	59,548
Nach Zusatz von Luft	260,128	0,4917	14,5	121,46
Nach der Explosion	236,386	0,4680	16,5	104,33
Nach der Absorption	204,386	0,451	15	87,276
Nach Zusatz v. Wasserstoff	357,161	0,602	14	204,53
Nach der Explosion	231,225	0,4643	13,6	102,29

Nach Abzug des Stickstoffs und der 2,44 p.C. Sauerstoff verhält sich hier der Kohlenwasserstoff zur Condensation und Kohlensäure wie

$$5,984 : 17,13 : 16,954$$

$$100 : 286 : 283$$

Propylhydrür, $C_3H_8 = 2$ Volumina, verlangt das Verhältniss 1 : 3 : 3 und würde sein 5faches Volumen Sauerstoff brauchen, obiges Gas braucht das 4,67fache.

Das noch später übergehende Gas war frei von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff und hatte die Zusammensetzung eines Gemisches von Propyl- und Butylhydrür.

	Beobach- tes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf ge und 1 M. Druck redu- cirt.
Gas	43,034	0,2821	19,5	11,335
Nach Zusatz v. Sauerstoff	151,465	0,3857	19,9	54,454
Nach Zusatz v. Luft	417	0,6439	20,6	249,70
Nach der Explosion	372,644	0,6038	16,7	212,05
Nach Absorption	321	0,566	15,2	172,11
Nach Zusatz v. Wasserstoff	405	0,649	17	247,45
Nach der Explosion	353,032	0,5846	15,2	195,52

Der Kohlenwasserstoff verhält sich hier wie

$$11,335 : 37,65 : 39,94$$

$$100 : 332 : 352$$

und erfordert sein 5,88faches Volumen Sauerstoff, während Butylhydrür sein 6,5faches Volumen braucht.

Der Dampf über dem käuflichen leichten Petroleumspiritus bestand nach längerer Aufbewahrung in einem nicht

ganz dicht schliessenden Gefäss aus einem Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff und reinem Butylhydrür. Der Sauerstoffgehalt betrug, 15,37 p.C.

	Beobachtetes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	73,2	0,2399	7	17,25
Nach Zusatz von Luft	273,3	0,4360	5,2	117,11
Nach Zusatz von Sauerstoff	334	0,4976	5,7	162,82
Nach der Explosion	288,5	0,4523	6,4	127,5
Nach der Absorption	228,5	0,3995	10,2	87,998
Nach Zusatz von Wasserstoff	330	0,5022	13	158,2
Nach der Explosion	317	0,4799	12,2	145,86

Nach Abzug des Stickstoffs und Sauerstoffs verhält sich hier der Kohlenwasserstoff zur Condensation und zur Kohlensäure wie

$$9,64 : 35,32 : 39,532$$

$$100 : 366 : 409$$

wogegen Butylhydrür 1 : 3,5 : 4 verlangt.

Das Gas war demnach zusammengesetzt aus:

Stickstoff	28,74
Sauerstoff	15,37
Butylhydrür	55,89

Die Flüssigkeit, welche während des Sammelns des Gases sowohl, wie bei dem nachherigen Erwärmen bis auf 30° überging, wurde nochmals destillirt. Sie begann bei 0° zu siedeln, bis zu 4° ging ein beträchtlicher Theil, der getrennt aufgefangen wurde, über, ebenso wurde der zwischen 6 und 8° übergehende Theil von dem übrigen, fast gänzlich noch unter 15° Destillirenden abge sondert.

Das zwischen 4 und 6° Uebergegangene ist fast reines *Butylhydrür*, was bis jetzt noch nicht beschrieben ist. Es ist eine vollkommen klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch, aber ihrer Flüchtigkeit wegen geschmacklos. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, deren ersterer sein 11—12faches Volumen Dampf davon verschluckt. Brennt mit gelber wenig leuchtender Flamme. Mit dem doppelten Volumen Chlor gemischt, bildet sich Butylchlorid und 2 Volumina Salzsäure.

Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 0,600$, es ist also die leichteste bis jetzt bekannte Flüssigkeit.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach Dumas' Methode vorgenommen:

Lufttemperatur $13,8^{\circ}$. Temp. b. Zuschmelzen 40° .
 Barometer 761,5 Mm. Inhalt des Kolbens 185,6 C.C.
 Leerer Kolben 30,577 Grm. Luft 7,8 „
 Kolben u. Subst. 30,788 „ Temp. des Alkohols 14° .

Die Dampfdichte ist also $= 2,11$, wogegen Butylhydrür C_4H_{10} nach der Berechnung 2,006 erfordert.

Die Flüssigkeit wurde im dampfförmigen Zustande eudiometrisch analysirt, was folgende Zahlen gab:

	Beobacht. Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	35,04	0,1944	5	6,691
Nach Zusatz von Sauerstoff	326	0,4810	4,8	154,11
Nach der Explosion	294,8	0,4507	4	130,95
Nach Absorpt. d. Kohlensäure	256,9	0,4215	9	104,33

Daraus ergibt sich:

	Gas.	Condensation.	Kohlensäure.
	6,691	: 23,16	: 26,12
100		: 346	: 390
Butylhydrür: 100		: 350	: 400

Der zwischen 6 und 8° übergehende Theil der Flüssigkeit ist ein Gemisch des vorigen mit Amylhydrür. Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 0,6004$, Dampfdichte $= 2,178$. Die Analyse des Dampfes ergab:

	Beobacht. Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	15,3	0,4392	19,3	9,39
Gas mit Sauerstoff	264,5	0,6912	19,3	185,22
Nach der Explosion	223	0,6509	17,9	149,12
Nach der Absorption	166,8	0,6154	19,5	106,78

folglich:

	Gas.	Condensation.	Kohlensäure.
	9,39	: 36,10	: 42,34
100		: 384	: 450

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das rohe Steinöl wie es zu uns kommt, alle Homologen des Sumpfgases, mit Ausnahme dieses letzteren selbst enthält, und es ist sehr wahrscheinlich, dass das mit dem Oel aus den Quellen entweichende Gas Sumpfgas, vielleicht sogar freies Wasserstoffgas enthält.

LXV.

Identität von Methyl und Aethylwasserstoff.

Die Ergebnisse aus seinen früheren Untersuchungen (s. dies. Journ. **92**, 198), dass bei den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$ kein chemischer Unterschied sei zwischen den sogenannten Alkoholradicalen und Hydruren, veranlassten C. Schorlemmer zu wiederholten Versuchen über Methyl und Aethylwasserstoff (Journ. Chem. Soc. [2.] II, 262), von denen man bis jetzt auf Grund der früheren Versuche Frankland's und Kolbe's die Verschiedenheit in chemischer Beziehung bestimmt angenommen hat.

Schon die jüngsten Untersuchungen des Verf. über die Einwirkung des Chlors auf Methyl (s. dies. Journ. **93**, 253) hatten die Vermuthung erweckt, dass die in der Reihe niederen Kohlenwasserstoffe sich eben so verhalten möchten, wie die höheren; aber es waren zunächst immer noch die bis jetzt gültigen Beobachtungen Frankland's und Kolbe's über die Wirkung des Chlors auf Aethylwasserstoff jener Ansicht nicht günstig. Denn diese beiden Forscher stellten fest, dass das aus Cyanäthyl mittelst Kalium entwickelte Aethylwasserstoff mit einem gleichen Volum Chlorgas im Tageslicht in 1 Vol. Chlorwasserstoff und 1 Vol. Gas von der Zusammensetzung C_4H_5Cl sich zersetzt, welches letztere bei -18° noch nicht verdichtet wird und darum nicht als Chloräthyl trotz der identischen Zusammensetzung zu betrachten sei.

Ferner zeigte Frankland später, dass bei der Ein-