

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Beiträge zur Kenntnis der optischen Aktivität und der Entstehung der Naphtene des Erdöls**

**Halmai, Béla**

**1909**

1. Nachweis der Naphtene durch Bestimmung der physikalischen Konstanten sämtlicher Fraktionen und Elementaranalysen der Hauptfraktionen

[urn:nbn:de:bsz:31-278815](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278815)

und über Chlorcalcium getrocknet. Die so gereinigten Kohlenwasserstoffe konnten jetzt nur noch Paraffine und Naphtene enthalten.

## B. Fraktionierte Destillation der gesättigten Anteile des Rohproduktes.

Die von allen ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffen befreiten Fraktionen des Rohprodukts wurden einer gründlichen fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktionierung erfolgte bis  $100^{\circ}$  mit Hilfe eines Dephlegmators nach Le Bel-Henninger; über  $100^{\circ}$  aus einem gewöhnlichen Vierkugelaufsatz, da der Aufsatz zu hoch war und mit Asbest umwickelt werden mußte.

Es wurde immer über Natrium destilliert. Die Temperatur wurde nach den in der Literatur angegebenen Tabellen korrigiert, von  $180^{\circ}$  an ein Thermometer, dessen Teilung bei  $180^{\circ}$  anfing, benützt.

Da ich zuerst direkt durch Fraktionierung möglichst reine Naphtene erhalten wollte, fraktionierte ich sehr vorsichtig jede Fraktion fünfmal durch, wobei sich aber herausstellte, daß die Naphtene nicht im Überschuß, sondern durchschnittlich nur etwa bis zur Hälfte vorhanden waren, so daß man mit einem weiteren Fraktionieren aufhören mußte.

### 1. Nachweis der Naphtene durch Bestimmung der physikalischen Konstanten sämtlicher Fraktionen und Elementaranalysen der Hauptfraktionen.

Sämtliche Fraktionen waren farblose Flüssigkeiten mit Ausnahme der beiden höchsten, sie hatten auch alle, von den ganz niedrigen abgesehen, denselben angenehmen, terpenartigen Geruch.

Fraktion I: Siedepunkt  $30-40^{\circ}$  (Pentanfraktion).

Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug  $0,6277$  bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent  $1,36369$  bei  $18^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht des bei  $38^{\circ}$  siedenden normalen Pentans ist nach Markownikoff<sup>1</sup> 0,626 bei  $17^{\circ}$ ,  $n_D = 1,3570$ .

Bei der Verbrennung lieferten 0,0489 g Substanz 0,1493 g  $\text{CO}_2$  und 0,07333 gr  $\text{H}_2\text{O}$

entsprechend 83,28 % C

16,81 % H.

Berechnet für  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  83,33 % C

16,67 % H.

Fraktion II: Siedepunkt  $40-50^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6398 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,36914 bei  $18^{\circ}$ .

Die Konstanten stimmen für reine Paraffine.

Fraktion III: Siedepunkt  $50-60^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6561 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,37644 bei  $18^{\circ}$ .

Die gefundenen Werte sind für Paraffine etwas zu hoch, deren spezifisches Gewicht bei den angegebenen Siedegrenzen etwa 0,648 wäre.

Fraktion IV: Siedepunkt  $60-67^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6736 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,38381 bei  $18^{\circ}$ .

Das bei  $70,5^{\circ}$  siedende normale Hexan hat ein spezifisches Gewicht  $D_{17} = 0,6630$ ,  $n_D = 1,3780$ , wonach in der Fraktion etwa 15–20% Naphtene enthalten sind.

Fraktion V: Siedepunkt  $67-73^{\circ}$  (Hexan und Methylpentamethylen).

Das spezifische Gewicht betrug 0,6816 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,38860 bei  $18^{\circ}$ .

Das Methylpentanmethylen, Siedepunkt  $70-71^{\circ}$  (Perkin<sup>2</sup>),  $71-73^{\circ}$  (Kishner<sup>3</sup>) hat ein spezifisches Gewicht 0,7648 bei

<sup>1</sup> Liebigs Annales 301, S. 179.

<sup>2</sup> Journal chem. soc. 53, S. 213 (1888).

<sup>3</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, S. 375 (1894) 29, S. 210, 531, 584 (1897). Chem.-Ztg. S. 491, 953 (1897).

$0^\circ$ , 0,7488 bei  $20^\circ$  (Kishner) 0,743 bei  $20^\circ$  (Markownikoff<sup>1</sup>) Brechungsvermögen  $H_D = 1,4101$  bei  $20^\circ$ .

Das normale Hexan (Siedepunkt  $70,5$ ) hat ein spezifisches Gewicht von 0,6630 bei  $17^\circ$  und  $n_D = 1,3780$ .

Nach diesen Angaben wäre das mittlere spezifische Gewicht der in Betracht kommenden Paraffine = 0,665 und das der Naphtene 0,746. Es sind also außer den Paraffinen noch ungefähr 32% Naphtene vorhanden.

Dies bestätigt auch die Elementaranalyse. 0,0931 g Substanz lieferten 0,2869 g  $CO_2$  und 0,1329 g  $H_2O$ .

Entsprechend C = 84,07%

H = 16,01%

für  $C_6H_{14}$  C = 83,72% für  $C_6H_{12}$  C = 85,71%  
H = 16,28% H = 14,29%

Fraktion VI: Siedepunkt  $73-78^\circ$

Menge = 18 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,6910 bei  $15^\circ$ , der Brechungsexponent 1,39294 bei  $18^\circ$ .

Danach sind in dieser Fraktion ungefähr 35–40% Naphtene enthalten.

Fraktion VII: Siedepunkt  $78-83^\circ$  (Hexanaphten)

Menge = 20 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7006 bei  $15^\circ$ , Brechungsexponent 1,39811 bei  $18^\circ$ .

Das aus dem Erdöl isolierte Hexanaphten siedet bei  $80-82^\circ$  (Markownikoff und Konowaloff)  $80,5-80,6$  (Fortey<sup>2</sup>), und besitzt das spezifische Gewicht 0,769 bei  $15^\circ$  (Markownikoffs), 0,7722 bei  $0^\circ$  (Fortey).

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. S. 179 (1895), Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28 S. 1234 (1895).

<sup>2</sup> Proc. of the chem. Soc. 1897, S. 161.

<sup>3</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28, S. 577, 1234 (1895), Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 156.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichts für die entsprechenden Paraffine ist = 0,673 und für die Naphtene = 0,748, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 41% berechnen läßt.

Elementaranalyse: 0,0791 g Substanz ergaben 0,2453 g CO<sub>2</sub> und 0,1102 g H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht 84,57% C  
15,59% H

berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 83,72% C » 16,28% H  
» » C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C » 16,00% H

Fraktion VIII: Siedepunkt 83—90°

Menge = 22 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7063 bei 15°, Brechungsexponent 1,40260 bei 18°.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichtes der entsprechenden Paraffine mit demselben Siedepunkt ist = 0,676, derjenige der Naphtene 0,752.

Es sind also etwa 39% Naphtene vorhanden.

Fraktion IX: Siedepunkt 90—96°.

Menge = 75 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7103 bei 15°, Brechungsexponent 1,40319.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichtes der entsprechenden Paraffine ist 0,6835, derjenige der Naphtene 0,756.

Dies entspricht etwa 36% Naphtenen.

Fraktion X: Siedepunkt 96—103° (Heptan und Heptanaphten).

Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,7157 bei 15° und der Brechungsexponent 1,40400 bei 18°.

Das aus der Naphta, der Halbinsel Apsheron (Baku), isolierte Heptanaphten<sup>1</sup> siedet von 100—101°; spezifisches

<sup>1</sup> Milkowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges., S. 37 (1896).

Gewicht 0,7778, bei 0°; 0,7624 bei 17,5°. Das damit wohl identische aus Methylpimelinsäure dargestellte Methylhexamethylen<sup>1</sup> siedet bei 100,8—101° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,7694 bei 20°.

Das normale Heptan siedet bei 98° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7019 bei 0° nach Francis und Young<sup>2</sup> und 0,6885 bei 15° nach Thorpe<sup>3</sup>.

Die Paraffine von demselben Siedepunkt haben 0,6835 als Mittelwert des spezifischen Gewichtes, die Naphtene 0,759.

Dies entspricht etwa 36% Naphtenen.

Elementaranalysen: 0,0768 g Substanz lieferten 0,2384 g CO<sub>2</sub> und 0,1042 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,65% C

15,17% H

berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C und 16,00% H

» » C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> 85,71% C » 14,29% H

Fraktion XI: Siedepunkt 103—110°.

Menge = 150 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7211 bei 15°, der Brechungsexponent 1,40910 bei 18°.

Der Mittelwert der spezifischen Gewichte der in Betracht kommenden Paraffine = 0,6952, der Naphtene = 0,760, es sind also etwa 40% Naphtene in der Fraktion enthalten.

#### Nachweis von reinen Paraffinkohlenwasserstoffen in der Fraktion 103—110°.

Da von dieser Fraktion ziemlich viel vorhanden war, konnte ich damit einen Versuch unternehmen, um ein möglichst reines Paraffin zu isolieren.

<sup>1</sup> Zelinsky und Genorosoff, Journ. russ. phys. chem. Ges. S. 316, (1896), Ber. d. Deutsch. chem. Ges., S. 780 (1895); S. 729 (1896).

<sup>2</sup> Journ. of the chem. soc. 73, S. 921 (1898).

<sup>3</sup> Liebig's Annales 217, S. 150.

Zu diesem Zweck wurden 40 ccm der Fraktion zur Beseitigung der Naphtene zuerst dreimal mit demselben Volumen rauchender Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,917), dann mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich dreibis viermal mit 2 Volumen Schwefel- und 1 Volumen Salpetersäure behandelt.

Es wurde jedesmal 5—10 Minuten kräftig geschüttelt. Besonders die rauchende Schwefelsäure wirkte sehr intensiv ein, sie färbte sich ganz dunkel.

Der von den Säuren nicht angegriffene Teil wurde mit Natronlauge, Soda und Wasser gründlich gewaschen, schließlich zweimal über Natrium zwischen 103—110° rektifiziert.

Es sind etwa 20 ccm Kohlenwasserstoffe erhalten worden, deren spezifisches Gewicht 0,6988 bei 15° betrug, gegen 0,7211 vor der Behandlung mit den Säuren.

Die Paraffine von 103—110° haben ein spezifisches Gewicht 0,6952, die Naphtene 0,760.

Das so gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch bestand also fast ausschließlich aus reinen Paraffinen, was auch die Elementaranalyse bestätigt.

0,0508 g Substanz ergaben 0,1569 g CO<sub>2</sub> und 0,0722 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 15,90% H

84,22% C

berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C 16,00% H

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21% C 15,79% H

Fraktion XII: Siedepunkt 110—115°

Menge = 40 ccm.

Das spezifische Gewicht wurde zu 0,7273 bei 15° gefunden, der Brechungsexponent = 1,41010 bei 18°.

Das spezifische Gewicht der entsprechenden Paraffine ist 0,6995 und das der Naphtene 0,7600, es waren also etwa 46% Naphtenkohlenwasserstoffe vorhanden.

Fraktion XIII: Siedepunkt 115—120° (Oktonaphten)

Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7321 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41059 bei 18°.

Das aus der kaukasischen Naphta isolierte Oktonaphten hat den Siedepunkt von 119°; spezifisches Gewicht 0,7649 bei 0° 0,7503 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine ist 0,7030 und das der Naphtene 0,760, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 48% berechnet.

Elementaranalyse: 0,0656 g Substanz ergaben 0,2044 g CO<sub>2</sub> und 0,0887 H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,96 % C

15,11 % H

berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> 85,71 % C und 14,29 % H

» » C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00 % C » 16,00 % H

» » C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21 % C » 15,79 % H

Fraktion XIV: Siedepunkt 120—126° (Oktan)

Menge = 90 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,725 bei 20° und 0,7355 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41188 bei 18°.

Das normale Oktan siedet bei 125° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7083 bei 12°, Brechungsexponent 1,39433.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine = 0,707, das für die Naphtene 0,7625.

Es sind also rund 50% Naphtene vorhanden.

Fraktion XV: Siedepunkt 126—132°

Menge = 109 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,733 bei 20° und 0,7374 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41486 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine 0,7105, das der Naphtene 0,7650.

Die Fraktion enthält ebenfalls etwa 50% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XVI: Siedepunkt 132—137° (Nononaphten)  
Menge = 65 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7418 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41655.

Das aus der Apsheronischen Naphta (Baku) isolierte Nononaphten siedet von 135—136°. (Markownikoff und Oglobin<sup>1)</sup> spezifisches Gewicht 0,7808 bei 0°, 0,7652 bei 20° (Markownikoff und Oglobin); Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 20° = 0,00078.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die Paraffine von demselben Siedepunkt ist 0,7135, für die Naphtene ist es 0,768.

Die Fraktion enthält also etwa 53% Naphtene.  
Elementaranalyse: 0,0602 g Substanz lieferten 0,1879 g CO<sub>2</sub> und 0,0839 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,11% C und  
15,06% H

berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21% C » 15,79% H  
» » C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84,38% C » 15,62% H

Fraktion XVIII: Siedepunkt 137—142°  
Menge 42 ccm

Das spezifische Gewicht wurde zu 0,7468 bei 15° gefunden, der Brechungsexponent = 1,41855 bei 18°; das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine = 0,716, das der Naphtene 0,771.

Die Fraktion enthält ungefähr 56% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XVIII: Siedepunkt 142—147°  
Menge = 70 ccm

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,7516 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42031 bei 18°.

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15 (1883), S. 331. Bericht d. Deutsch. chem. Ges. 16, S. 1873 (1883).

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine = 0,7185 und das für die Naphtene 0,774. Die Fraktion enthält etwa 60% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XIX: Siedepunkt 147—152° (Nonan).  
Menge = 75 ccm.

Das spezifische Gewicht ist zu 0,7561 bei 15° gefunden worden, der Brechungsexponent ist 1,42135 bei 18°.

Das bei 149,5° siedende normale Nonan hat ein spezifisches Gewicht von 0,7190 bei 20°.

Das Iso-Dekanaaphten, aus dem Erdöl von Balachani und Bibi-Eybat durch N. Starodubsky<sup>1</sup> isoliert, siedet bei 150—152°; spezifisches Gewicht 0,8043 bei 0°.

Die Paraffine, welche in denselben Grenzen sieden wie die Fraktion XIX, haben ein mittleres spezifisches Gewicht von 0,7215 bei 15°, die Naphtene 0,777 bei 15°.

Die Fraktion enthält darnach etwa 62% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XX: Siedepunkt 152—158°.  
Menge = 82 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7565 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42305 bei 18°.

Die spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine betragen im Mittel 0,724, die der Naphtene 0,780, wonach die Fraktion etwa 59% Naphtenkohlenwasserstoffe enthält.

Fraktion XXI: Siedepunkt 158—165° (*α*-Dekanaaphten).  
Menge = 70 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,7611 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42855 bei 18°.

Markownikoff und Ogloblin<sup>2</sup> isolierten das *α*-Dekanaaphten aus der Apsheronischen Naphta, Siedepunkt 160 bis 162°; 162—164° (nach Zubkoff<sup>3</sup>); spez. Gewicht 0,795 bei 0°, 0,783 bei 15°; 0,7936 bei 0° (Zubkoff).

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. S. 64 (1890).

<sup>2</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, S. 255 (1887).

<sup>3</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, S. 255 (1887).

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine ist 0,7275, das für die Naphtene 0,7820, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 62% berechnet.

Elementaranalysen: a) 0,1095 g Substanz lieferten 0,3412 g CO<sub>2</sub> und 0,1475 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,98% C und  
15,07% H

b) 0,0908 g Substanz lieferten 0,2831 g CO<sub>2</sub> und 0,1210 g H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht 85,04% C und  
14,94% H

berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 84,51% C » 15,49% H

» » C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84,38% C » 15,62% H

Fraktion XXII: Siedepunkt 165—172° (β-Dekaphten).  
Menge = 70 ccm.

Für das spezifische Gewicht fand ich 0,7633 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43075 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,732 und das der Naphtene 0,793.

Es sind also etwa 50% Naphtenkohlenwasserstoffe vorhanden.

Das aus dem Erdöl isolierte β-Dekaphten<sup>1</sup> hat den Siedepunkt 168,5—170° und das spezifische Gewicht 0,8076 bei 0° und 0,7929 bei 20°.

Fraktion XXIII: Siedepunkt 172—177° (Dekaphten).  
Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7701 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43155 bei 18°.

Das normale Dekaphten siedet bei 173° und hat ein spezifisches Gewicht von 0,7304 bei 20°.

<sup>1</sup> Markownikoff und Rudewitsch ebenda (1893), S. 385; (1898) S. 586.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,735 und das der Naphtene 0,796, wonach ca. 57% Naphtene vorhanden sind.

Fraktion XXIV: Siedepunkt 177—184° (Hendekapentaphten).  
Menge = 60 ccm.

Das spezifische Gewicht war 0,7729 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43195 bei 18°.

Das Hendekapentaphten, welches auch aus der Apsheronischen Naphta isoliert worden ist, siedet von 179—181°<sup>1</sup>; spezifisches Gewicht 0,8119 bei 0°. Der Mittelwert der in Betracht kommenden spezifischen Gewichte der Paraffine beträgt 0,738, derjenige der Naphtene 0,798.

Die Fraktion enthält etwa 58% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Elementaranalyse: 0,1300 g Substanz lieferten 0,4060 g CO<sub>2</sub> und 0,1743 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,17% C

15,02% H

berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 84,51% C » 15,49% H

» » C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> 84,61% C » 15,39% H

Fraktion XXV: Siedepunkt 183—180°.

Menge = 35 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7780 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43657 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,7405, das der Naphtene 0,8015, wonach etwa 62% Naphtene vorhanden sind.

Fraktion XXVI: Siedepunkt 189—194°.

Menge 30 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,7802 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43757 bei 18°.

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 338 (1883).

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,743, der Naphtene 0,8045.

Es sind etwa 61% Naphtene in der Fraktion enthalten.

Fraktion XXVII: Siedepunkt 194—200° (Dodekanaphten).  
Menge = 50 ccm. [naphten).

Für das spezifische Gewicht fand ich 0,7816 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43958 bei 18°.

Das aus der Apsheronischen Naphta<sup>1</sup> isolierte Dodekanaphten siedet von 196,9—197°; spezifisches Gewicht 0,8055 bei 14°.

Das Hendekanaphten siedet bei 194° und hat ein spezifisches Gewicht 0,743 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine ist 0,7465, das der Naphtene ist 0,8065, es sind also etwa 60% Naphtenkohlenwasserstoffe in der Fraktion enthalten.

Elementaranalyse: 0,0801 g Substanz ergaben 0,2500 g CO<sub>2</sub> und 0,1071 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,11% C  
14,96% H

berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> 84,16% C » 15,39% H

Fraktion XXVIII: Siedepunkt 200—215° (Dodekanaphten).  
Menge = 103 ccm. [naphten).

Das spezifische Gewicht betrug 0,7857 bei 15°, der Brechungsexponent 1,44059 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,7505, das der Naphtene 0,8105, wonach etwa 60% Naphtene vorhanden sind.

Das normale Dodekanaphten siedet bei 214° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7511 bei 20°.

Fraktion XXIX: Siedepunkt 215—230°.  
Menge = 90 ccm.

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1893).

Halmay, Beiträge zur Kenntnis usw.

Das spezifische Gewicht ist zu 0,7925 bei 15° gefunden worden, der Brechungsexponent ist 1,44411 bei 18°.

Das mittlere spezifische Gewicht der Paraffine ist 0,757, das der Naphtene 0,820.

Es sind also etwa 57% Naphtene in der Fraktion enthalten.

Fraktion XXX: Siedepunkt 230—243° (Tetradekane-  
Menge = 83 ccm. [naphten).

Das spezifische Gewicht = 0,8009 bei 15°, der Brechungsexponent = 1,44812 bei 18°.

Das Tetradekanaphten siedet von 240—241°; spezifisches Gewicht 0,8390 bei 0°<sup>1</sup>.

Das normale Tridekan hat den Siedepunkt 234°, spezifisches Gewicht 0,7571 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte, für die entsprechenden Paraffine beträgt 0,7615, für die Naphtene 0,8250.

Die Fraktion enthält ca. 62% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Elementaranalyse: 0,0793 g Substanz lieferten 0,2472 g CO<sub>2</sub> und 0,1039 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,02% C

14,65% H

berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> 84,78% C » 15,22% H

#### Versuch einer weiteren Fraktionierung der Fraktion XXX.

Da die Siedepunkte des normalen Tridekans und des normalen Tetradekanaphtens ziemlich auseinanderliegen, wurde versucht, durch weitere Fraktionierung eine Trennung zu erreichen. Die Fraktion XXX Siedepunkt 230—243° wurde mit einem Dreikugelaufsatz durchfraktioniert und schließlich drei Fraktionen erhalten:

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1884).

Fraktion XXXa	227—233°	spez. Gewicht	0,7956
»	XXXb	233—238	» » 0,8001
»	XXXc	240—243	» » 0,8023

Die spezifischen Gewichte steigen also regelmäßig; es sind eben offenbar soviel Isomere vorhanden, daß es unmöglich ist, eine Trennung derselben durch Fraktionieren herbeizuführen.

Fraktion XXXI: Siedepunkt 243—249° (Pentadekanaphten).  
Menge = 30 ccm.

Die Fraktion war schon ziemlich gelb gefärbt im Gegensatz zu den vorhergehenden, die alle farblos waren; sie besaß einen schwachen, angenehmen terpenartigen Geruch. Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,8089 bei 15°, der Brechungsexponent 1,45142 bei 18°.

Das aus dem Erdöl isolierte Pentadekanaphten siedet von 246—238°, spezifisches Gewicht = 0,8265 bei 20°.

Das Tetradekanaphten hat einen Siedepunkt von 252,5°, seine Dichte beträgt 0,7645 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine beträgt 0,766, für die Naphtene 0,830.

Es ergibt sich daraus der höchste Naphtengehalt aller Fraktionen mit rund 67%.

Elementaranalyse: 0,0865 g Substanz ergaben 0,2702 g CO<sub>2</sub> und 0,1149 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,19% C  
14,86% H

berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> 84,85% C » 15,15% H

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1883).