

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

B. Fraktionen Destillation der gesättigten Anteile des Rohproduktes

[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° mit Hilfe eines Dephlegmators nach Le Bel-Henninger; über 100° 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° an ein Thermometer, dessen Teilung bei 180° 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° , der Brechungsexponent $1,36369$ bei 18° .

Das spezifische Gewicht des bei 38° siedenden normalen Pentans ist nach Markownikoff¹ 0,626 bei 17° , $n_D = 1,3570$.

Bei der Verbrennung lieferten 0,0489 g Substanz 0,1493 g CO_2 und 0,07333 gr H_2O

entsprechend 83,28 % C

16,81 % H.

Berechnet für C_5H_{12} 83,33 % C

16,67 % H.

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

Das spezifische Gewicht betrug 0,6398 bei 15° , der Brechungsexponent 1,36914 bei 18° .

Die Konstanten stimmen für reine Paraffine.

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

Das spezifische Gewicht betrug 0,6561 bei 15° , der Brechungsexponent 1,37644 bei 18° .

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° , der Brechungsexponent 1,38381 bei 18° .

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° , der Brechungsexponent 1,38860 bei 18° .

Das Methylpentanmethylen, Siedepunkt $70-71^{\circ}$ (Perkin²), $71-73^{\circ}$ (Kishner³) hat ein spezifisches Gewicht 0,7648 bei

¹ Liebigs Annales 301, S. 179.

² Journal chem. soc. 53, S. 213 (1888).

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

o°, 0,7488 bei 20° (Kishner) 0,743 bei 20° (Markownikoff¹) Brechungsvermögen $H_D = 1,4101$ bei 20°.

Das normale Hexan (Siedepunkt 70,5) hat ein spezifisches Gewicht von 0,6630 bei 17° 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 CO₂ und 0,1329 g H₂O.

Entsprechend C = 84,07%

H = 16,01%

für C₆H₁₄ C = 83,72% für C₆H₁₂ C = 85,71%
H = 16,28% H = 14,29%

Fraktion VI: Siedepunkt 73—78°

Menge = 18 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,6910 bei 15°, der Brechungsexponent 1,39294 bei 18°.

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

Fraktion VII: Siedepunkt 78—83° (Hexanaphten)

Menge = 20 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7006 bei 15°, Brechungsexponent 1,39811 bei 18°.

Das aus dem Erdöl isolierte Hexanaphten siedet bei 80—82° (Markownikoff und Konowaloff) 80,5—80,6 (Fortey²), und besitzt das spezifische Gewicht 0,769 bei 15° (Markownikoffs), 0,7722 bei 0° (Fortey).

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

² Proc. of the chem. Soc. 1897, S. 161.

³ 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 CO₂ und 0,1102 g H₂O.

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

berechnet für C₆H₁₂ 85,71% C und 14,29% H
» » C₆H₁₄ 83,72% C » 16,28% H
» » C₇H₁₆ 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 Heptanaphten¹ siedet von 100—101°; spezifisches

¹ 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 Methylhexamethylen¹ 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 Young² und 0,6885 bei 15° nach Thorpe³.

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 CO₂ und 0,1042 g H₂O

entsprechend 84,65% C

15,17% H

berechnet für C₇H₁₆ 84,00% C und 16,00% H

» » C₇H₁₄ 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.

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

² Journ. of the chem. soc. 73, S. 921 (1898).

³ 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 CO₂ und 0,0722 g H₂O

entsprechend 15,90% H

84,22% C

berechnet für C₇H₁₆ 84,00% C 16,00% H

C₈H₁₈ 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 CO₂ und 0,0887 H₂O

entsprechend 84,96 % C

15,11 % H

berechnet für C₈H₁₆ 85,71 % C und 14,29 % H

» » C₇H₁₆ 84,00 % C » 16,00 % H

» » C₈H₁₈ 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 Oglobin¹⁾ 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 CO₂ und 0,0839 g H₂O

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

berechnet für C₉H₁₈ 85,71% C und 14,29% H
» » C₈H₁₈ 84,21% C » 15,79% H
» » C₉H₂₀ 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°.

¹ 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. Starodubsky¹ isoliert, siedet bei 150—152°; spezifisches Gewicht 0,8043 bei 0°.

Die Paraffine, welche in denselben Grenzen siedeln 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 Ogloblin² isolierten das *α*-Dekanaaphten aus der Apsheronischen Naphta, Siedepunkt 160 bis 162°; 162—164° (nach Zubkoff³); spez. Gewicht 0,795 bei 0°, 0,783 bei 15°; 0,7936 bei 0° (Zubkoff).

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. S. 64 (1890).

² Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, S. 255 (1887).

³ 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 CO₂ und 0,1475 g H₂O

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

b) 0,0908 g Substanz lieferten 0,2831 g CO₂ und 0,1210 g H₂O.

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

berechnet für C₁₀H₂₀ 85,71% C und 14,29% H

» » C₁₀H₂₂ 84,51% C » 15,49% H

» » C₉H₂₀ 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-Dekaphten¹ 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°.

¹ 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° (Hendekapentane), Menge = 60 ccm.

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

Das Hendekapentane, welches auch aus der Apsheronischen Naphta isoliert worden ist, siedet von 179—181°¹; 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 CO₂ und 0,1743 g H₂O

entsprechend 85,17% C

15,02% H

berechnet für C₁₁H₂₂ 85,71% C und 14,29% H

» » C₁₀H₂₂ 84,51% C » 15,49% H

» » C₁₁H₂₄ 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°.

¹ 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 Naphta¹ 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 CO₂ und 0,1071 g H₂O

entsprechend 85,11% C
14,96% H

berechnet für C₁₂H₂₄ 85,71% C und 14,29% H

» » C₁₁H₂₄ 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.

¹ 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°¹.

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 CO₂ und 0,1039 g H₂O

entsprechend 85,02% C

14,65% H

berechnet für C₁₄H₂₈ 85,71% C und 14,29% H

» » C₁₃H₂₈ 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:

¹ 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° (Pentadekamenge = 30 ccm. [naphten).

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 CO₂ und 0,1149 g H₂O

entsprechend 85,19% C
14,86% H

berechnet für C₁₅H₃₀ 85,71% C und 14,29% H
» » C₁₄H₃₀ 84,85% C » 15,15% H

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

2. Chemischer Nachweis der Anwesenheit von Naphtenen

Die physikalischen Konstanten der Fraktionen zeigten zwar deutlich an, daß Naphtenkohlenwasserstoffe bis zu 70% vorhanden sind, trotzdem war es wünschenswert, einen noch sichereren Beweis für das Vorhandensein der Naphtene zu erbringen. Zu diesem Zweck wurden zwei Nitronaphtene dargestellt, und zwar aus der Nononaphten- und aus der α -Dekanaphtenfraktion.

Darstellung des Nitro-nononaphtens.

Das Nononaphten wurde nach den Angaben von Konowaloff¹ nitriert. Je 5 ccm der Fraktion XVI Siedepunkt 132—137° wurden mit dem vierfachen Volumen Salpetersäure (ein Teil Säure 1,38 und zwei Teile Wasser) im geschlossenen Rohre durch 5—6 Stunden auf 115—120° erhitzt. Die Paraffine werden erst über 130° nitriert.

Auf solche Weise nitrierte ich 35 ccm der Nononaphtenfraktion. Das entstandene Öl wurde mit Soda und Wasser gewaschen, wodurch nur das tertiäre Produkt zurückblieb, da die primären und sekundären in Alkali löslich sind, in Äther gelöst, filtriert und im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Das rohe Nitroprodukt siedete, nachdem die restierenden Paraffine übergegangen waren, zwischen 100 bis 130°.

Der von 100—110° siedende Teil wurde analysiert; er enthielt zuviel Stickstoff; deshalb wusch ich das ganze Nitronononaphten nochmals mit Kalilauge und rektifizierte es in drei Fraktionen: I. 90—100°; II. Hauptfraktion 100—110°; III. 110—120°.

0,1548 g der Hauptfraktion lieferten 11,3 ccm N₂, bei 16° und 761 mm Druck.

Dies entspricht 8,47% N,

berechnet für C₉H₁₇NO₂ 8,17% N

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. S 392 (1893); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28 S. 363 (1890).

Es war also ein tertiäres Mononitrononaphthen vorhanden; dies bewies auch die Elementaranalyse: 0,0943 g Substanz ergaben 0,2142 g CO_2 und 0,0822 g H_2O .

Entsprechend 61,94% und 9,77% H

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$ 62,05% C und 9,90% H

Das Nitroprodukt war ein gelbliches Öl, von charakteristischem Geruch; sein spezifisches Gewicht wurde mit einer Kapillarpipette bestimmt und zu 1,024 und 1,013 bei 18° gefunden. Brechungsexponent 1,45832 bei 18° .

Konowaloff gibt für das tertiäre Nitroprodukt den Siedepunkt $130\text{--}132^\circ$ bei 40 mm Druck und das spezifische Gewicht 0,9905 bei 0° an.

Darstellung des α -Mononitro-dekanaphtens.

Das α -Nitrodekanaphten hat Routala¹ dargestellt. Nach seinen Angaben nitrierte ich die Fraktion XXI Siedepunkt $158\text{--}165^\circ$. Je 5 ccm der Fraktion wurden mit 20 ccm Salpetersäure (1,075) 5—6 Stunden lang auf $115\text{--}120^\circ$ erhitzt. Insgesamt sind 60 ccm nitriert worden.

Das erhaltene Produkt wurde mit Soda und Wasser gewaschen, das so gereinigte tertiäre Nitroprodukt über Chlorcalcium getrocknet und der nichtangegriffene Kohlenwasserstoff im Vakuum bei $45\text{--}60^\circ$ und 12 mm Druck abdestilliert. Beim weiteren Erhitzen ging der Nitrokörper zwischen 100 und 130° bei 12 mm Druck über; ein Teil davon wurde analysiert; er enthielt aber 8,2% N_2 statt 7,5%. Ich rektifizierte ihm nochmals im Vakuum bei 12 mm Druck und erhielt die folgenden vier Fraktionen: I. $100\text{--}112^\circ$, II. Hauptfraktion $112\text{--}120^\circ$, III. $120\text{--}130^\circ$, VI. $130\text{--}140^\circ$.

0,1640 g der Hauptfraktion gaben 11,25 ccm N_2 bei 16° und 761 mm Druck. Entsprechend 7,96% N_2 , berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ 7,57%.

Da das primäre und sekundäre Nitroprodukt in Soda löslich sind, liegt ein tertiäres α -Mononitrodekanaphten vor, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

¹ Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

0,0937 g Substanz verbrannten zu 0,2206 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.

Entsprechend 64,21% C und 10,60% H.

Berechnet für C₁₀H₁₉NO₂ 64,86% C und 10,27% H.

Das spezifische Gewicht, mit der Kapillarpipette bestimmt, betrug 1,0354 bei 18°, der Brechungsexponent 1,46360 bei 18°.

Routala¹ hat das aus Amylen über Schmieröl erhaltene α -Dekanaphten nach der Methode von Konowaloff² nitriert und gibt für den Siedepunkt seines α -Nitrodekanaphtens 126—131° an bei 10 mm Druck, das spezifische Gewicht 0,9865 bei 15° und den Brechungsexponent 1,46618 bei 15°.

Das β -Dekanaphten gibt in ähnlicher Weise behandelt nach Markownikoff und Rudewitsch³ ein sekundäres und tertiäres β -Nitrodekanaphten, deren Siedepunkte bei 148—150° bzw. bei 146—148°, die spezifischen Gewichte zu 0,9770 bzw. 0,9831 (bei 20°), die Brechungsexponenten zu 1,4529 bzw. 1,46009 angegeben sind (bei 20°).

Beide Nitrokörper der von Routala und der von mir dargestellte, hatten eine gelbliche Farbe und denselben charakteristischen Geruch. Es dürfte durch die Analysen und physikalischen Konstanten bewiesen sein, daß in beiden Fällen ein tertiäres α -Mononitrodekanaphten vorliegt.

Da bei den beiden Nitrierungen zugleich auch eine Trennung der Naphtene von den Paraffinen eintrat, war es von Interesse, zu ermitteln, ob die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe naphtenfrei sind.

Die, wie schon oben erwähnt, bei 45—60° im Vakuum abdestillierten Kohlenwasserstoffe des α -Dekanaphtens wurden zweimal über Natrium, zwischen den Siedegrenzen der Fraktion XXI: 158—165° rektifiziert.

¹ Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

² Liebigs Annales 301, S. 1901, (1898).

³ Chem. Zentr. I, S. 176 (1890).

Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch hatte ein spezifisches Gewicht von 0,756 und einen Brechungs-exponenten von 1,42495; vor dem Nitrieren: spezifisches Gewicht = 0,7611 und Brechungsexponent = 0,142855 (jedemal bei derselben Temperatur bestimmt).

Durch diese Abnahme der physikalischen Konstanten ist dargetan, daß, wie es auch vorauszusehen war, nicht die ganze Menge der Naphtene nitriert wurde.

C. Prüfung der Einzelfractionen auf optische Aktivität.

Es blieb noch die Frage offen, was bei der Zersetzung mit der optischen Aktivität geschehen sei. Wie schon erwähnt wurde, hatte nämlich das Zylinderöl eine ganz beträchtliche Aktivität, es drehte im Vakuum (15 mm) bei 225—250° rektifiziert + 1,5° (2,5 mm Rohr) = 12° (20 cm Sacch.).

Sämtliche Fractionen zeigten bei ihrer Prüfung auf optische Aktivität kein Drehungsvermögen mehr.

Da aber die optische Aktivität in den höheren Fractionen ihren Sitz hat, wurden die Rückstände der Zersetzungsprodukte, welche über 200° siedeten, einer Vakuumdestillation unterworfen, um zu ersehen, ob die optische Aktivität durch die hohe Temperatur und den Druck vollständig vernichtet ist.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fractionen:

Fraction	Siedepunkt	Rohr	Drehung	20 ccm Sacch.
I	130—150°	5 cm	+1°	4°
II	150—160	5 »	+1	4
III	160—200	5 »	+1,1	4,4
IV	200—275	2,5 »	+0,9	7,2
V	275—300	unpolarisierbar		

Es hat sich also selbst beim Erhitzen auf 400° und mehr noch eine beträchtliche optische Aktivität erhalten.