

# **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**

II. Zersetzung eines Zylinderöles aus Baku unter Druck

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

## II.

### Zersetzung eines Zylinderöles aus Baku unter Druck.

#### A. Darstellung der Rohprodukte der Zersetzung.

Als Material wurde ein Zylinderöl aus Baku verwandt, von der Firma Dr. M. Albrecht & Co., Hamburg. Es war ein gewöhnliches, dickflüssiges Öl, sein spezifisches Gewicht betrug 0,29 bei 15°. Die Viskosität beträgt bei 20° 213,7 E., bei 50° 47,75 E. (Englergrade).

##### 1. Art der Erhitzung.

Die Erhitzungen wurden in einem zu diesem Zweck hergerichteten Autoklaven aus Gußstahl vorgenommen. Dieser hatte einen Inhalt von 3,5 Litern, seine Form war die übliche Stahlbombenform, oben verjüngt mit einem durch 4 Schrauben befestigten Deckel, welcher mit Kupferringen gedichtet war. Durch den Deckel ging eine kleine, 3 mm weite Bohrung, mittels eines Stahlkegels gedichtet, sie führte zum Auslaßventil (ein Le Rossignolsches Ventil) und hatte eine Abzweigung zum Manometer.

Bei den Vorversuchen, die ich mit einem kleinen Autoklaven von 300 ccm Inhalt ausführte, benützte ich beim Erhitzen ein Salpeterbad, das aber den Nachteil hatte, daß der Salpeter das Hartlot des eisernen Gefäßes, in dem er erhitzt wurde, so stark angriff, daß von einer weiteren Verwendung abgesehen werden mußte. Das Luftbad, welches ich nachher

verwandte, war trotz mehrfacher Abänderung der Konstruktion doch nicht auf konstante Temperatur zu bringen; es verbrauchte auch zu viel Gas; ein großer Teil der Wärme ging verloren. Um diese Übelstände zu vermeiden, ließ ich den Autoklaven mit elektrischer Heizung anfertigen. Es wurde eine 2 mm dicke Eisendrahtwicklung um ihn gewunden, und das Ganze in einer Blechhülse mit eingestampfter Magnesia Usta isoliert. Diese Art der Heizung erwies sich als ganz vorzüglich und versagte bei keinem einzigen Versuch.

Die Vorversuche, welche ich, wie schon erwähnt, teils in dem kleinen Autoklaven, teils in Glasröhren ausgeführt habe, zeigten, daß das Öl am besten zweimal 4—5 Stunden lang auf 400—410° erhitzt wird, wobei der Druck nach dem Erkalten immer abgelassen werden muß.

Als Beispiel zu der Ausführung der Erhitzungen sei hier folgende Tabelle angeführt:

Erhitzung von zwei Liter Öl.

Zeit	Strom	Temperatur	Druck
Anfang 9 Uhr 45	18 Amp.	0°	0 Atm.
10 » 45	12 »	256	1 »
11 » 30	11 »	380	6 »
12 » 00	11 »	410	12 »
12 » 30	10 »	415	22 »
Strom abgestellt.			
1 » 45	» eingeschaltet.		
2 » 30	10 Amp.	360	22 »
2 » 45	10 »	400	24 »
3 » 00	9 »	420	32 »
3 » 20	6 »	425	52 »
3 » 25	der möglichst größte Widerstand eingeschaltet	425	60 »
3 » 50		425	73 »
4 » 10	5 Amp.	420	82 »
4 » 40	5 »	418	95 »
5 » 03	5 »	417	100 »

## 2. Zwei quantitativ durchgeführte Versuche,

um die Mengenverhältnisse der entstandenen Kohlenwasserstoffe festzustellen.

Um die Mengenverhältnisse der zersetzten Kohlenwasserstoffe bei der Erhitzung verfolgen zu können, wurden die zwei folgenden parallelen Versuche durchgeführt.

### Quantitativer Versuch I.

1900 ccm Öl (spez. Gewicht 0,929) wurden zweimal im Autoklaven erhitzt, das erstemal vier Stunden lang, bis die Temperatur auf  $430^{\circ}$ , der Druck auf 106 Atm. gestiegen war. Nach dem Erkalten wurde der noch vorhandene Druck von 15 Atm. abgelassen. Das zweitemal fünf Stunden lang. (Temperatur  $410^{\circ}$ , Druck 128 Atm. nach dem Erkalten abgelassener Restdruck 10 Atm.)

Es entstand ein Zersetzungsöl vom spez. Gewicht 0,8700 (Menge 1900 ccm).

Dieses wurde bis  $180^{\circ}$  abdestilliert. Es gingen 545 ccm über (I) (spez. Gewicht 0,745), Rest 1300 ccm (spez. Gewicht 0,940).

Letzterer wurde wiederum auf  $460^{\circ}$  sechs Stunden lang erhitzt (Druck 107 Atm.; nach dem Erkalten [20 Atm.] abgelassen).

Erhalten wurden 1010 ccm Zersetzungsöle (spez. Gewicht 0,883). Davon destillierten bis  $180^{\circ}$  460 ccm (Ia) (spez. Gewicht 0,760), Rest 500 ccm (spez. Gewicht 0,988).

### Quantitativer Versuch II.

1850 ccm desselben Öles wurden zuerst fünf Stunden lang bis  $420^{\circ}$  (128 Atm.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der noch vorhandene Druck von 16 Atm. herausgelassen und das Öl wiederholt auf  $430^{\circ}$  (120 Atm.) fünf Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen blieben noch 9 Atm. Druck.

Es wurden 1830 ccm Zersetzungsöl gewonnen (spez. Gewicht 0,858). Dieses bis  $180^{\circ}$  abdestilliert, ergab 540 ccm Leichtöle (II) (spez. Gewicht 0,755), Rest 1250 ccm (spez. Gewicht 0,942).

Dieser Rest wurde wieder fünf Stunden lang bis  $463^{\circ}$  (138 Atm.) erhitzt und dann der nach dem Abkühlen zurückgebliebene Druck von 30 Atm. abgelassen. Es entstanden 985 ccm Zersetzungsöl. Bis  $180^{\circ}$  destillierten 430 ccm (IIa) (spez. Gewicht 0,765).

Die Reste von Ia und IIa, zusammen 1010 cm, wurden vier Stunden lang bis auf  $470^{\circ}$  (128 Atm.) erhitzt. Nach Abkühlen blieb ein Druck von 30 Atm.

Es sind dabei nur 250 ccm Zersetzungsöle gewonnen worden, da eine sehr große Kohlenausscheidung stattfand. Davon destillierten bis  $180^{\circ}$  150 ccm (III) (spez. Gewicht 0,810) und als Rest blieb eine ganz feste Masse zurück.

Zusammenfassung der zwei quantitativen Versuche. Dabei wurden die Volumina durch Multiplikation mit den betreffenden spezifischen Gewichten in Gewichtsmengen umgerechnet. Es wurden erhalten aus im ganzen 3750 ccm (spez. Gewicht 0,929) = 3483 g Zylinderöl:

Destillat	I	545 ccm	406,1 g
»	II	540 »	407,7 »
»	Ia	460 »	349,6 »
»	IIa	430 »	329,1 »
Zusammen		1975 ccm	1492,5 g

entsprechend 52,67 Vol. % oder 42,86 Gew. % leichte Öle.

### 3. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Bestimmung derselben.

Nach der oben beschriebenen Art wurden 14 Liter Zylinderöl zu je zwei Litern erhitzt, das Zersetzungsöl bis  $180^{\circ}$  abdestilliert und die Reste (über  $180^{\circ}$ ) zu je zwei Litern wiederholt erhitzt, bis ein Rohprodukt von fünf Liter Zersetzungsöl erhalten wurde. Dieses siedete von  $25-250^{\circ}$ , da bei der Destillation bis  $180^{\circ}$  auch höher siedende Teile mitgerissen worden waren.

Zur Entfernung der ungesättigten Anteile wurde das Rohprodukt in Portionen von 500 ccm zuerst mit verdünnter,

dann mit konzentrierter Schwefelsäure wiederholt mehrere Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Säure auf Zusatz von neuen Mengen derselben sich nicht mehr braun färbte. Nachher wurde das im Scheidetrichter getrennte Öl drei- bis viermal mit Natronlauge oder Soda-lösung und schließlich einigemal mit Wasser gewaschen, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet.

Auf diese Weise wurden drei Liter gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten.

Der Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde mit den Rohprodukten, die bei den beiden quantita-tiven Versuchen resultierten, durch Behandlung mit Schwefel-säure festgestellt.

Angewandte Menge 10 ccm des bis 180° überdestillierten Zersetzungsöles, welches in Büretten mit eingeschliffenen Glasstopfen jedesmal fünf Minuten lang mit der Säure ge-schüttelt wurde.

	I	II	Ia	IIa	III
20 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierte ccm	0,9	1,1	1,0	1,0	1,4
10 ccm Säure abgelassen					
+10 ccm frische Säure	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6
10 ccm Säure abgelassen					
+10 ccm rauch. Säure	0,7	0,85	0,8	0,8	1,0
Summa	1,80	2,15	2,10	2,20	3,00

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

in Prozenten ausgedrückt 18,0 21,5 21,0 22,0 28,0

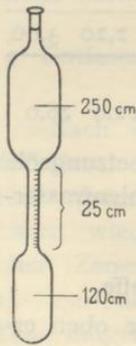
Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Zersetzungsöle etwa zu einem Viertel aus ungesättigten Kohlenwasser-stoffen bestehen.

#### 4. Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe.

Es wurde eine fraktionierte Destillation der oben er-haltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Hilfe eines Le Bel Henninger-Dephlegmators ausgeführt.

Dabei erhielt ich folgende Fraktionen:

	Siedepunkt	Menge ccm	spez. Gewicht bei 20°
I	30— 65°	447	0,600
II	65— 75	136	0,675
III	75— 90	159	0,690
IV	90—106	162	0,707
V	106—115	119	0,727
VI	115—130	345	0,734
VII	130—138	115	0,740
VIII	138—145	104	0,744
IX	145—155	191	0,748
X	155—166	173	0,760
XI	166—172	117	0,766
XII	172—180	97	0,772
XIII	180—190	120	0,780
XIV	190—200	115	0,786
XV	200—220	200	0,795
XVI	220—250	250	0,803
	Summa	2750 ccm	



Um die eventuell vorhandenen Benzolkohlenwasserstoffe zu entfernen, wurden die Fraktionen jede für sich mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Zu diesem Zwecke diente nebenstehender Schüttelzylinder, bestehend aus zwei mit einander durch eine in 0,2 Grade geteilte 25 cm lange Röhre verbundenen Gefäße, wie solche von Haber<sup>1</sup> zu demselben Zweck benützt worden sind.

<sup>1</sup> Haber, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1895, S. 19.

Der Schüttelzylinder wurde bis zum unteren Teil der Skala mit Nitriersäure (zwei Teile Schwefel- und ein Teil Salpetersäure) gefüllt, in Eiswasser auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann mit dem gleichen bis doppelten Volumen des zu nitrierenden Öles drei bis vier Minuten lang kräftig geschüttelt, wieder gekühlt und der Stand wiederholt abgelesen, um die eventuelle Volumenzunahme der Säureschicht zu bestimmen.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Fraktionen, welche den Siedepunkten nach Benzolkohlenwasserstoffe enthalten können: die Benzol-, Toluol-, Xylol- und Mesytilenfraktionen nitriert, wobei sich jedoch ergab, daß Benzolhomologe nicht vorhanden sind.

Zur Bestätigung seien hier einige Versuche angeführt.

120 ccm Nitriersäure + 155 ccm der Fraktion III  $75-90^{\circ}$ , wurden wiederholt drei Minuten lang geschüttelt, wobei keine Zunahme des Säurevolumens zu beobachten war. Es ist also kein Benzol vorhanden.

120 ccm Nitriersäure + 113 ccm der Fraktion V  $106-115^{\circ}$  wurden wiederholt drei Minuten lang geschüttelt, wobei ebenfalls keine Zunahme des Säurevolumens, also kein Toluol nachgewiesen werden konnte.

120 ccm Nitriersäure + 104 ccm der Fraktion VIII  $138-145^{\circ}$  wurden zweimal drei Minuten lang geschüttelt. Stand der Säure vor dem Schütteln 24,6 auf der Teilung des Schüttelzylinders. Stand nach dem Schütteln 24,8. Es ist also eine Zunahme der Säure von 0,2 ccm konstatiert, es könnten somit Spuren von Xylol vorhanden sein.

Sämtliche verwandten Nitriersäuren wurden in Wasser gegossen, wobei sich keine Nitrokörper zeigten, es sind also bei der Zersetzung keine Benzolkohlenwasserstoffe in nachweisbarer Menge entstanden.

Die Fraktionen wurden nach Entfernung der Nitriersäure im Scheidetrichter wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, um Spuren eventuell gelöster Salpetersäure zu entfernen, dann wurden sie mit Soda und Wasser gereinigt

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> Liebigs 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).

## 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  $\alpha$ -Dekanaphtenfraktion.

### Darstellung des Nitro-nononaphtens.

Das Nononaphten wurde nach den Angaben von Konowaloff<sup>1</sup> 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 N<sub>2</sub>, bei 16° und 761 mm Druck.

Dies entspricht 8,47% N,

berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> 8,17% N

<sup>1</sup> 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  $\text{CO}_2$  und 0,0822 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $18^\circ$  gefunden. Brechungsexponent 1,45832 bei  $18^\circ$ .

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

#### Darstellung des $\alpha$ -Mononitro-dekanaphthens.

Das  $\alpha$ -Nitrodekanaphthen hat Routala<sup>1</sup> 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  $130^\circ$  bei 12 mm Druck über; ein Teil davon wurde analysiert; er enthielt aber 8,2%  $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2$  bei  $16^\circ$  und 761 mm Druck. Entsprechend 7,96%  $\text{N}_2$ , 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  $\alpha$ -Mononitrodekanaphthen vor, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

<sup>1</sup> Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

0,0937 g Substanz verbrannten zu 0,2206 g CO<sub>2</sub> und 0,0886 g H<sub>2</sub>O.

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

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 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°.

Routala<sup>1</sup> hat das aus Amylen über Schmieröl erhaltene  $\alpha$ -Dekanaphten nach der Methode von Konowaloff<sup>2</sup> nitriert und gibt für den Siedepunkt seines  $\alpha$ -Nitrodekanaphtens 126—131° an bei 10 mm Druck, das spezifische Gewicht 0,9865 bei 15° und den Brechungsexponent 1,46618 bei 15°.

Das  $\beta$ -Dekanaphten gibt in ähnlicher Weise behandelt nach Markownikoff und Rudewitsch<sup>3</sup> ein sekundäres und tertiäres  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Dekanaphtens wurden zweimal über Natrium, zwischen den Siedegrenzen der Fraktion XXI: 158—165° rektifiziert.

<sup>1</sup> Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

<sup>2</sup> Liebigs Annales 301, S. 1901, (1898).

<sup>3</sup> 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.

### Schlußfolgerung aus vorstehenden Versuchen.

Die nebenstehende Tafel stellt eine Kurve, gebildet aus den spezifischen Gewichten und den Siedepunkten der Fraktionen dar, welche, zwischen den beiden entsprechenden Kurven der Paraffine und Naphtene laufend, den jeweiligen Gehalt an diesen Kohlenwasserstoffen übersichtlich vor Augen führt.

Der Gehalt an Naphtenen steigt von 0% allmählich zunehmend bis auf etwa 70% bei der höchsten Fraktion.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei fast allen Erdölen, welche Naphtene enthalten: die untersten Fraktionen der Bakuöle z. B., welche bekanntlich ausgesprochenen Naphtencharakter zeigen, bestehen vorwiegend aus Paraffinen, erst die höheren Fraktionen steigen allmählich in ihrem Naphtengehalt auf 80—90%. Dasselbe ist von den galizischen Erdölen konstatiert worden.

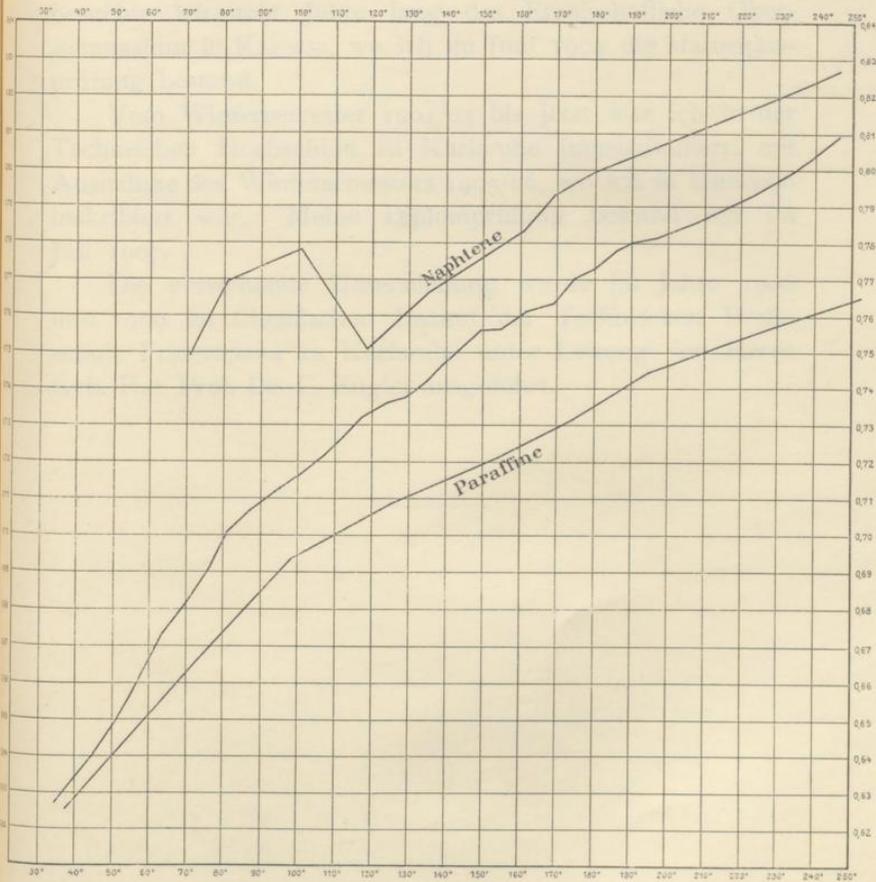
Engler und Albrecht<sup>1</sup> fanden auch in den leichten Teilen des Erdöls von Wietze in den unteren Fraktionen Paraffinkohlenwasserstoffe: Pentan und quaternäres Hexan; erst in der Heptanfraktion treten kleine Mengen von Methylhexamethylen auf.

Die in der Natur vorkommenden Erdöle zeigen in bezug auf Naphtengehalt ganz ähnliches Verhalten wie die von mir durch Zersetzung der Schweröle gewonnenen Öle. Wie in den unteren Fraktionen der natürlichen Erdöle, so sind auch in den unteren Fraktionen der Zersetzungsöle des

<sup>1</sup> Albrecht, Diss., S. 50—57, Karlsruhe 1907.

Schmieröls vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten, und erst mit zunehmendem Siedepunkt treten mehr und mehr Naphtene auf.

Es folgt aus diesem Verhalten die Möglichkeit, daß auch in der Natur sich ein analoger Vorgang abgespielt hat, daß also die durch Polymerisation von Olefinen gebildeten Schmieröle einer allmählichen Zersetzung unterlegen haben, bei welcher in langer Zeit bei niedrigeren Temperaturen als im Laboratoriumsexperiment die naphtenreichen natürlichen Erdöle entstanden sind.



... vorwiegend Paraffinwasserstoffe enthalten  
 und erst mit zunehmendem Siedepunkt treten mehr und  
 mehr Aromen auf.  
 Es folgt aus diesem Verhalten die Möglichkeit, dass  
 auch in der Natur sich ein analoger Vorgang abspielt,  
 bei dem die durch Polymerisation von Olefinen ge-  
 bildeten Kohlenwasserstoffe allmählich Kohlenstoff ansetzen  
 haben, bei welcher in langer Zeit bei niedriger Tempe-  
 ratur als im Laboratoriumsversuch die nachstehenden  
 graphischen Erträge entstanden sind.

