

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

A. Darstellung der Rohprodukte der Zersetzung

[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° , 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° , 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° abdestilliert. Es gingen 545 ccm über (I) (spez. Gewicht 0,745), Rest 1300 ccm (spez. Gewicht 0,940).

Letzterer wurde wiederum auf 460° 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° 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° (128 Atm.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der noch vorhandene Druck von 16 Atm. herausgelassen und das Öl wiederholt auf 430° (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° 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° (138 Atm.) erhitzt und dann der nach dem Abkühlen zurückgebliebene Druck von 30 Atm. abgelassen. Es entstanden 985 ccm Zersetzungsöl. Bis 180° destillierten 430 ccm (IIa) (spez. Gewicht 0,765).

Die Reste von Ia und IIa, zusammen 1010 cm, wurden vier Stunden lang bis auf 470° (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° 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° abdestilliert und die Reste (über 180°) 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° 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 quantitativen Versuchen resultierten, durch Behandlung mit Schwefelsäure festgestellt.

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

	I	II	Ia	IIa	III
20 ccm H ₂ SO ₄ 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

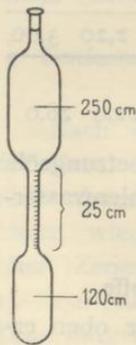
Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Zersetzungsöle etwa zu einem Viertel aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

4. Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe.

Es wurde eine fraktionierte Destillation der oben erhaltenen 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 Haber¹ zu demselben Zweck benützt worden sind.

¹ 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° 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° 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° .