

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

4. Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe

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

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 Kohlen- wasserstoffe 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 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

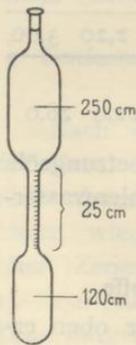
Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Zersetzungsöle etwa zu einem Viertel aus ungesättigten Kohlenwasser- stoffen bestehen.

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 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° .