

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

E. Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck

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

gesättigten Kohlenwasserstoffen, Benzolkohlenwasserstoffe sind in ziemlicher Menge vorhanden; nach deren Entfernung bestehen die gesättigten Anteile aus fast reinen Naphtenen.

Fraktionierung von 145 ccm gesättigten Kohlenwasserstoffen
Siedepunkt 125—250°.

Siedepunkt	Menge ccm	D ₁₅ ¹⁵	bei n ₁₈ ¹⁸	D ₁₅ der ent- sprechenden Naphtene	D ₁₅ der ent- sprechenden Paraffine:
I. 125—155°	13,5	0,7690	1,42855	0,770	0,717
II. 155—170	11,0	0,7827	1,43657	0,7855	0,728
III. 170—185	12,5	0,7014	1,44059	0,795	0,7365
IV. 185—200	8,0	0,8023	1,44501	0,8065	0,744

E. Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck.

Die Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck wurde vorgenommen, einerseits um zu sehen, ob die optische Aktivität erhalten bleibt, andererseits um die aus den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen dabei entstehenden Spaltstücke hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung näher zu untersuchen.

60 ccm der Fraction V der dritten Vakuumdestillation (S. 29), Siedepunkt 230—265° bei 18 mm Druck, Drehung +22° 20 cm Sacch., wurden in zwei Bombenröhren zu je 30 ccm erhitzt; um eine Explosion der Bomben zu verhüten, wurde sehr vorsichtig erwärmt und der Druck durch Öffnen der Röhren mehrmals abgelassen.

Dauer des Erhitzens	Temperatur	Entstandener Druck
1. 4 Stunden	300°	kein Druck
2. 2,5 »	335	wenig »
3. 3 »	335—340	» »
4. 3 »	330—350	viel »
5. 4 »	350—355	sehr viel Druck und Kohleausscheidung

Die geöffneten Röhren enthielten 55 ccm eines leichtflüssigen Öles von schwarzbrauner Farbe und dem typischen Geruch des Crackingöles. Fluorescenz wurde nicht wahrgenommen. Dieses wurde destilliert.

Siedebeginn 30°					
Temperatur	Menge	Drehung	Rohr	20 cm	Sacch.
I. 30—150°	9 ccm	0,0	—	—	—
II. 150—250°	10 »	+0,8	10 cm	—	+1.6°
Rest etwa 30 ccm.					

Bei den hochsiedenden Teilen war also noch eine Aktivität vorhanden; es war aber anzunehmen, daß sie bei genügend langer Erhitzung vernichtet würde.

Der über 250° siedende Rest des Crackingöles, etwa 30 ccm, wurde daher noch zweimal erhitzt.

1. 4 Stunden auf 350° wenig Druck
2. 6 » » 360 sehr viel Druck.

So wurden weitere 30 ccm Zersetzungsöl erhalten. Dieses wurde ebenfalls destilliert; bis 250° gingen 8—9 ccm über, die völlig optisch inaktiv waren.

Auf diese Weise war erwiesen, daß die optische Aktivität bei der Spaltung des Moleküls verschwindet. Es blieb nun aber noch immer die Frage offen, was für eine Art Kohlenwasserstoffe aus den optisch-aktiven Fraktionen bei der Zersetzung entsteht. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 300 ccm des Mendozaöles, nachdem die unter 200° siedenden Teile entfernt waren, in einem Autoklaven zu je 100 ccm mehrere Stunden lang, bis der Druck auf 120—150 Atm. stieg.

Das so dargestellte Zersetzungsöl wurde bis 200° abdestilliert, wobei 30 ccm von 60—200° siedendes Leichtöl erhalten wurden. Diese wurden wiederholt mit Schwefelsäure und dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die so erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden fraktioniert.

Ich erhielt zwei Fraktionen:

Fraktion I.	Siedepunkt	70—120°	spez. Gewicht	0,6935
» II.	»	120—200	»	0,7586

Während die Fraktion I dem spezifischen Gewicht der Paraffine noch ziemlich entspricht, läßt das zu hohe spezifische Gewicht der Fraktion II schon auf die Anwesenheit von Naphtenen schließen.

Um dies aber mit Sicherheit festzustellen, hätte ich eben von größeren Mengen ausgehen müssen.

Das Mendozaöl ist aber wegen seiner so hohen Aktivität ein äußerst kostbares Material, wovon nur sehr wenig vorhanden war. Deshalb verwandte ich in der Folge ein mir zur Verfügung gestelltes Zylinderöl von Baku, das auch eine ziemlich hohe Aktivität besitzt und mit dem ich die Zersetzungen unter Druck ausführte, die im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben sind.