

# **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. Untersuchung auf optische Aktivität (Vakuumdestillation)

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

Normaldestillation, von Otten<sup>1</sup> ausgeführt.

Siedebeginn 45°

	Dest. I		Dest. II	
	cc	g	cc	g
45—125°	3,6	1,88	3,6	2,27
125—150	2,8	1,80	2,8	1,45
150—175	3,8	2,30	4,0	2,42
175—200	3,8	2,55	3,8	2,87
200—225	3,2	2,07	3,3	2,52
225—250	3,8	2,67	4,4	3,10
250—275	5,0	3,92	5,0	3,32
275—300	3,6	2,70	3,6	2,70
300—310	4,4	3,65	4,6	3,55

Es ist so erklärlich, daß die leichtsiedenden Anteile, die beim Mendoza-Öl von vornherein schon nur in geringen Mengen vorhanden waren, im Laufe von zwei Dezennien bei nicht absolut dichtem Verschuß noch mehr abgenommen haben.

Da ich die chemische Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe erst in zweiter Linie untersuchen wollte, richtete ich mein Augenmerk zunächst auf die optische Aktivität.

## B. Untersuchung auf optische Aktivität (Vakuumdestillation).

Die Fraktionen der auf S. 24 angegebenen Normaldestillation wurden zunächst auf optische Aktivität untersucht. Bei den ersten fünf Fraktionen war keine Drehung zu konstatieren, die Fraktionen VI und VII zeigten eine ganz geringe Rechtsdrehung, etwa 0,05° im 10 cm Rohr. Die Fraktion VIII war an und für sich undurchsichtig,

<sup>1</sup> Otten, Diss., Karlsruhe 1888, S. 10 und 11.

durch Rektifizieren wurde sie aber polarisierbar und ergab eine Rechtsdrehung von  $0,3^\circ$  im 5 cm Rohr. Somit war erwiesen, daß überhaupt eine optische Aktivität vorhanden war; zur näheren Untersuchung wurde das Öl im Vakuum destilliert.

#### Erste Vakuumdestillation.

Die erste Vakuumdestillation wurde mit 500 ccm Öl ausgeführt, indem die Erhitzung in einem Baboschen Trichter vorgenommen wurde. Sie verlief von  $41^\circ$  bei 24 mm Druck bis  $279^\circ$  bei 11,5 mm Druck ganz regelmäßig, beim weiteren Destillieren entwichen weiße, unkondensierte Dämpfe; die Temperatur sank, das Öl zersetzte sich in starkem Maße.

Über sämtliche in Betracht kommenden Faktoren zur Charakterisierung der Destillate, insbesondere auch über die optische Aktivität derselben, gibt die folgende Tabelle auf S. 27 Auskunft:

Die Drehungen sind mit dem Apparate von Soleil-Ventzke bestimmt worden. Die Resultate sind daher in Saccharimeter-Graden ausgedrückt, zur Umrechnung derselben in Kreisgrade wurde die bekannte Formel benützt:

$$100^\circ \text{ Ventzke} = 34,68^\circ \text{ Kreisteilungen.}$$

Da die Zersetzung gerade bei den Siedepunkten der optisch aktivsten Fraktionen einsetzte, schien es zweckmäßig, eine weitere Vakuumdestillation zu unternehmen, bei welcher der Anfang der Zersetzung möglichst hinausgeschoben wird. Dies mußte unter geringerem Druck erreichbar sein, und deshalb nahm ich die Gaedesche Quecksilberpumpe zu Hilfe, mit der luftverdünnte Räume bis zu dem Bruchteil eines Millimeters erreicht werden können.

Bei dieser Art der Vakuumdestillation wurde außerdem eine andere, zweckmäßigere Erhitzungsart gewählt: ein Luftbad, bestehend aus einem Blechzylinder mit Asbest umwickelt; unten und oben sind einige Löcher für den nötigen Zug angebracht. Über dem Brenner befinden sich einige

Erste Vakuumdestillation  
Mendoza

	Temperatur	Druck mm	Menge ccm	Spez. Gew. bei 15 Grad	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 cm Sacch.	Benzol 1 : 1	Rohr 20 ccm	Kreis
I	41—81°	24—19	20,5	0,7943	hellgelb						
II	81—99	14,5	25,0	0,8202	»						
III	99—115	14,5	23,0	0,8573	gelb						
IV	115—140	12,5	19,5	0,8831	»						
V	140—154	12,5	21,5	0,8980	gelbbrot						
VI	154—169	12,5	28,0	0,9126	»	10	+1,8°	3,6°			1,24°
VII	169—222	12,5	27,5	0,9262	rot	5	+3,2	12,8			4,43
VIII	222—243	12,5	26,7	0,9344	»	5	+5,25	21,0	5,3°	10	7,28
IX	243—263	13,5	18,0	0,9374	»	5	+7,1	28,4	7,1	10	9,84
X	263—279	11,5	46,5	0,9401	»	2 <sup>1/2</sup>	+4,6	36,8	4,5	5	12,77
XI	230—253	47,5	72,0	Zersetzung	dunkelrot*			25,6	3,2	5	8,60
XII	250—255	57,0	56,0	»	fest. Körp. enthaltend						
XIII	245—250	58,0	13,0	»							

Drahtnetze oder durchlochte Asbestplatten und darüber ein Claissen-Kolben in einem Baboschen Trichter. Der Hauptvorteil ist die langsame, gleichmäßige Erhitzung; man kann den Brenner gleich unter den Kolben stellen, was bei einer Erhitzung ohne Heizmantel unmöglich ist, weil dabei das Öl wegen seiner schlechten Wärmeleitung stets von oben erhitzt werden muß, und kommt mit einem Brenner aus, den man zweckmäßig mit einem darunter gelegten Spiegel kontrollieren kann.

Der Verlauf der Destillation war befriedigend. Es wurde ein Vakuum bis zu 0,5 mm erzielt, die Zersetzung begann bei 270°; es wurden optisch aktive Fraktionen mit wesentlich höherer Drehung wie bei der ersten Destillation gewonnen.

Folgende Tabelle gibt ein Bild von dem Verlauf der Destillation.

Zweite Vakuumdestillation.

	Temperatur	Druck mm	Menge ccm	Spez. Gew. bei 15°	Charakter	Rohr ccm	Dreh.	20 ccm Sacch.
I	40—81°	3,5	12,5	0,7921	dunkelgelb			
II	81—97	2,8	27,5	0,8302	öfters über- gespritzt deshalb dunkel			
III	97—105	4,0	20,0	0,8493				
IV	105—144	14,5	20,0	0,8621	hellgelb			
V	144—158	14,5	17,0	0,8884	„			
VI	158—185	14,5	18,0	0,8920	gelb	10	+0,7°	1,4°
VII	185—230	14,5	26,7	0,9078	orange	10	+2,5	5,0
VIII	230—253	14,5	23,0	0,9160	„	5	+3,4	13,6
IX	180—210	0,6—0,7	54,0	0,9237	orangerot	5	+8,1	32,4
X	210—230	0,7—1,0	16,0	0,9381	rot	2 1/2	+4,9	39,6
						(1 : 1 Benzol)		
XI	230—265	1,0—2,5	20,5	0,9410	dunkelrot	5	+5,1	40,8
XII	265—285	1,0—2,5	11,0		Zersetzung	5	+3,2	25,6
XIII	285—290	2,5—4,0			rasche Zersetzung			

Um noch mehr Ausgangsmaterial zu gewinnen, wurden noch zwei Vakuumdestillationen mit je einem Liter Öl aus-

geführt, eine mit der Wasserstrahl- und die andere mit der Gaede-Pumpe, wodurch mir ziemliche Mengen der optisch aktiven Anteile zur Verfügung standen.

### Dritte Vakuumdestillation

(von 1,1 l Öl).

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 cm Sacch.
I	70—115°	15	100	hellgelb			
II	115—150	15	100	»			
III	150—180	15	100	gelb			
IV	180—230	15	100	rotgelb	25	2,0°	8,0°
V	230—265	18	100	gelbrot	5	5,5	22,0
IV	265—291	18	100	rot über- gespritzt darum dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4,0	32,0
VII	291—313	18—28	100		2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4,4	35,2
VIII	313—340	28—50	85	dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3,1	24,8
IX	340—350	50—80	30	rotbraun	5	2,1	16,8

(1 : 1 B.)

### Vierte Vakuumdestillation

(von 1,1 l Öl).

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 cm Sacch.
I	40—120°	15	90	hellgelb			
II	120—135	15	85	»			
III	135—148	15	80	gelb			
IV	148—180	15	95	rötl. gelb			
V	180—225	16	100	gelbrot	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+1,5°	12,0°
Übergefüllt in 1 Literkolben und mit der Gaede-Pumpe weiter destilliert.							
VI	180—220	2	80	rot	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,3	34,40
VII	220—270	2	110	»	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+5,0	40,00
VIII	270—280	2	10	dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,5	36,00
IX	280—300	2—4	10	»	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,2	33,60

Ein Vergleich der Resultate obiger Destillationsversuche läßt erkennen, in wie hohem Grad die optische Aktivität von der Art der Destillation beeinflusst wird. Schon

einige Grade Celsius mehr oder weniger ergeben bei ein und derselben Fraktion starke Abweichungen des Drehungsvermögens. Es ist deshalb zu vermuten, daß sehr oft schon infolge nicht genügend sorgfältiger Destillation viel zu niedrige Drehungswerte erhalten worden sind, und wenn deshalb Rakusin die hohen Drehungswerte, die Engler und seine Mitarbeiter für eine Anzahl von Ölen konstatiert haben, als Ausnahmen betrachtet, so glaube ich demgegenüber vielmehr, daß viel häufiger infolge nicht genügend sorgfältiger Destillation zu niedrige Werte gefunden wurden. Auch wenn der Minderdruck ein genügender ist, muß eine Überhitzung der Gefäßwandungen vermieden werden, da an der überhitzten Stelle sehr leicht eine Zersetzung eintreten kann.

#### Elementaranalysen.

Da es vor allem von Interesse war, die Zusammensetzung der optisch aktiven Fraktionen kennen zu lernen, wurden zuerst deren Elementaranalysen ausgeführt, um daraus eventuell auf die chemische Konstitution Schlüsse ziehen zu können.

Als erste wurde Fraktion IV, Siedepunkt  $115-140^{\circ}$  bei 12,5 mm Druck, der ersten Vakuumdestillation analysiert, obwohl sie nicht optisch aktiv war, um auch die Zusammensetzung einer niedrig siedenden Fraktion kennen zu lernen.

a) 0,1041 g Substanz ergaben 0,1229 g  $H_2O$   
und 0,3309 »  $CO_2$

entsprechend 86,70 % C

13,24 % H

---

99,94 %

b) 0,1204 g Substanz ergaben 0,1448 g  $H_2O$   
und 0,3815 »  $CO_2$

entsprechend 86,42 % C

13,48 % H

---

99,90 %

Dann wurden die drei höchstaktiven Fraktionen der ersten Vakuumdestillation S. 27 analysiert.

Fraktion IX. Siedepunkt  $243-263^{\circ}$  bei 15 mm Druck. Drehung 28,4, 20 cm Sacch.

a) 0,2900 g Substanz ergaben 0,1880 g  $H_2O$   
und 0,5044 »  $CO_2$   
entsprechend 86,78 % C  
13,23 % H  

---

100,01 %

b) 0,1537 g Substanz ergaben 0,1786 g  $H_2O$   
und 0,4896 »  $CO_2$   
entsprechend 86,86 % C  
13,02 % H  

---

99,88 %

Fraktion X. Siedepunkt  $263-279^{\circ}$  bei 11,5 mm Druck. Drehung 36,8, 20 cm Sacch.

a) 0,1726 g Substanz ergaben 0,1924 g  $H_2O$   
und 0,5460 »  $CO_2$   
entsprechend 86,28 % C  
12,49 % H  

---

98,77 %

b) 0,1390 g Substanz ergaben 0,1294 g  $H_2O$   
und 0,4166 »  $CO_2$   
entsprechend 86,82 % C  
13,02 % H  

---

99,84 %

Fraktion XI. Siedepunkt  $230-253^{\circ}$  bei 47,5 mm Druck. Drehung 25,6, 20 cm Sacch.

a) 0,1557 g Substanz ergaben 0,1846 g  $H_2O$   
und 0,4908 »  $CO_2$   
entsprechend 85,92 % C  
13,28 % H  

---

99,20 %

b) 0,0925 g Substanz ergaben 0,1110 g H<sub>2</sub>O  
und 0,2926 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,08 % C  
13,45 % H  

---

99,53 %

Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß in den untersuchten Fraktionen Kohlenwasserstoffe vorliegen, deren mittlerer Wasserstoffgehalt noch unter dem der Kohlenwasserstoffreihe von der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> gelegen ist.

Ber. für C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 85,71 % C  
14,29 % H  
Gefunden im Mittel 86,70 % C  
13,20 % H

### C. Versuche zur Isolierung der optisch aktiven Körper.

Die Isolierung derjenigen Substanz, die der Träger der optischen Aktivität ist, wird wesentlich erschwert durch die ganz ähnliche physikalische und chemische Beschaffenheit dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe.

Ich benützte dazu die drei folgenden Methoden:

1. die verschiedene Löslichkeit (kalte Fraktionierung),
2. die Anwendung chemischer Reaktionen,
3. die fraktionierte Destillation.

#### 1. Kalte Fraktionierung.

Dieses Verfahren, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Äther-Alkohol oder auch Amylalkohol-Alkohol beruht, hat schon seit langer Zeit großes Interesse erregt. Die Idee ist schon in den siebziger Jahren von Buttlerow<sup>1</sup> ausgesprochen, dann von Mar-

<sup>1</sup> Rakusin, Die Untersuchung des Erdöls, S. 65.