

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

3. Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Naphtene)

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

Etwa 60 ccm der zwischen 150—180° siedenden Fraktion wurden über 300 ccm Nitriersäure (zwei Teile konzentrierte Salpetersäure und ein Teil konzentrierte Salpetersäure) geschichtet und dann unter Kühlung mit Wasser zunächst nur mäßig geschüttelt. Nach Abnahme der Reaktionswärme wurde noch mehrere Stunden lang stark geschüttelt.

Das Gemisch ließ ich ein halbes Jahr lang stehen; es bildete sich zwischen der Säure- und der Ölschicht eine dunkle Zwischenschicht, welche die Nitrokörper enthielt. Es wurde filtriert, der Filtrerrückstand zur Entfernung der Säure mit Wasser und Natronlauge gewaschen und in heißem Alkohol gelöst, woraus sich das Trinitromesitylen in kleinen, weißen Kristallnadeln ausschied. Durch seinen Schmelzpunkt, der zu 230° gefunden wurde, wurde es identifiziert.

Pseudocumol scheint nicht vorhanden zu sein, da sonst die von Engler und Bock¹ in einer großen Anzahl von Mineralölen durch Einwirkung von Nitriersäure erhaltene Doppelverbindung von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol, welche bei 167° konstant schmilzt, entstanden wäre.

3. Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe. (Naphtene.)

Wie bei allen Erdölen, so wurde auch bei der Untersuchung des vorliegenden Öles auf die Anwesenheit von Paraffinkohlenwasserstoffen Rücksicht genommen. Indessen ergaben die Einzelfractionen nach Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe so hohe spezifische Gewichte, daß daraus zu schließen war, daß, wenn überhaupt, nur ganz geringe Mengen von Paraffinen vorhanden sein konnten, während die hohen spezifischen Gewichte möglicherweise durch die Anwesenheit von Naphtenen bedingt waren.

Die Vermutung, daß das Mendozaöl Naphtene enthält, ist schon von Otten² ausgesprochen worden, besonders

¹ J. Bock, Diss., Freiburg 1880.

² Otten, Diss., S. 13, Karlsruhe 1888.

gelegentlich des Vergleichs der Brechungsexponenten der mit Schwefelsäure behandelten Öle mit demjenigen der pennsylvanischen, russischen, galizischen und elsässischen Öle. Er stellt die Zahlen in einer Tabelle zusammen, die ich in folgendem wiedergebe:

Brechungsexponenten der mit Schwefelsäure behandelten Öle.
(Otten.)

Fraktion	Mendoza	Baku	Galizien	Elsaß	Pennsylv.
100—120°	1,4230	1,4246	1,4143	—	1,4066
120—140	1,4360	1,4292	1,4194	—	1,4121
140—160	1,4400	1,4335	1,4244	—	1,4195
160—180	1,4500	1,4394	1,4306	1,4286	1,4246
180—200	1,4570	1,4448	1,4395	1,4317	1,4302
200—220	1,4660	1,4510	1,4451	1,4383	1,4363
220—240	1,4710	1,4556	1,4511	1,4439	1,4402
240—260	1,4730	1,4592	1,5581	1,4493	1,4450

Aus dieser Tabelle¹ ist ersichtlich, daß das Mendozaöl die höchsten Brechungsexponenten besitzt, sogar noch höhere

¹ Zur Ergänzung seien hier noch die Brechungsexponenten der niedrig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe gegeben und zum Vergleich damit die der entsprechenden Naphtene.

	Siedepunkt	n_D
Hexan	71°	1,3734
Heptan	98	1,38538
Oktan	124	1,39433
Hexanaphten	81	1,42897
Heptanaphten	101	1,42527
Oktonaphten	119	1,43197

Obenstehende Werte sind für die Paraffine aus den neuesten Literaturangaben entnommen, diejenige für die Naphtene sind von Routala in seiner Dissertation Karlsruhe 1909, S. 35, bestimmt worden.

wie das Bakuöl, welches bekanntlich in seinem unteren Teilen aus fast reinen Naphtenen besteht.

Eine Elementaranalyse Ottens¹ der Fraktion 200—240°, welche vorher mittels Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt und nochmals über Calciumchlorid destilliert worden war, ergab 86,28% und 86,39% Kohlenstoff und 13,88% und 13,71% Wasserstoff. Diese Resultate führten ihn zu der Ansicht, daß Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} vorliegen müssen.

Da diejenigen Teile der Leichtöle, welche unter 200° sieden, größtenteils zur Bestimmung der ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffe verbraucht wurden, war es für mich sehr günstig, daß noch eine von Otten herausdestillierte Leichtölfraction vom Siedepunkt 150—350° in einer Menge von 260 ccm vorhanden war.

Dieses Öl wurde zwei Tage lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt, indem stets nach einigen Stunden die Schwefelsäure abgelassen und durch neue ersetzt wurde, dann noch bei 0° viermal mit zwei Teilen Schwefelsäure und einem Teil Salpetersäure behandelt; nach der Einwirkung der beiden Säuren war anzunehmen, daß nur noch gesättigte Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphtenreihe vorlagen. Diese wurden mit Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium mit Hilfe eines Vierkugelaufsatzes dreimal fraktioniert.

Dabei erhielt ich die auf Seite 44 folgenden Fraktionen.

Die spezifischen Gewichte und die Brechungsexponenten zeigen, daß fast reine Naphtene vorhanden sind, wodurch die Annahmen Ottens bestätigt sind.

Nach den ausgeführten Untersuchungen bestehen die Leichtöle des Mendozaöls aus nur wenig, 6,1—11,1%, un-

¹ Otten, Diss., S. 17, Karlsruhe 1888.

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