### **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

## Zur Kenntnis der Wirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe und des Schwefelgehaltes der Erdöle

Spanier, Eugen 1910

Zusammenfassung der Hauptversuchsergebnisse

urn:nbn:de:bsz:31-274792

Wasser wurden zu 100 g Oel zugesetzt und das ganze acht Stunden lang gekocht.

Verbrannt wurden 43,05 g; es ergaben sich  $0.0102 \text{ g BaSO}_4 = 0.0014 \text{ g S} = 0.0033 ^{\circ}/_{0} \text{ S}.$ 

Die Menge des noch vorhandenen Schwefels war also die gleiche wie vorher. Die Beseitigung dieser Schwefelkörper dürfte erst dann ausführbar sein, wenn man die Natur der in Frage stehenden Verbindungen erkannt haben wird.

Die optische Aktivität von Erdölen, deren Schwefelverbindungen durch Calcium und andere Mittel fast vollständig beseitigt war, wurde in hiesigem Laboratorium wiederholt bestimmt. Eine Aenderung der Aktivität trat dadurch nicht ein, so dass damit festgestellt ist, dass die optische Aktivität der Erdöle nicht auf den Schwefel zurückgeführt werden kann.1) Von den minimalen Resten von Schwefelverbindungen kann die starke optische Aktivität der in Frage stehenden Oele jedenfalls nicht herrühren.

# Zusammenfassung der Hauptversuchsergebnisse.

I. (p. 1-30.)

Im Hinblick auf die schon seit langer Zeit bekannte Oxydationsfähigkeit des Erdöles war es für die Beantwortung der Frage, ob die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Erdöles gegenüber molekularem Sauerstoff Autoxydationsfähigkeit zeigen, von Wichtigkeit festzustellen, ob Methanhomologe überhaupt bei mehr oder minder hoher Temperatur und unter Ausschluss von Sauerstoff Wasserstoff abspalten können. Es wurden deshalb Heptan, Oktan und die Fraktionen 150°-180°, 200°-230° und 250 °-280 ° aus amerikanischem Petroleum durch ein erhitztes Rohr, dessen Temperatur genau gemessen werden konnte, ge-

<sup>1)</sup> Albrecht, Dissertation (Karlsruhe 1907) 86.

leitet und festgestellt, dass die Paraffine von C<sup>7</sup> ab bis C<sup>16</sup> unter Atmosphärendruck bei etwa 480 <sup>0</sup> eine Zersetzung im genannten Sinne erleiden.

#### II. (p. 30-43.)

Gewisse Aehnlichkeiten im Verhalten des Sauerstoffs zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit dem des Schwefels zu diesen Körpern gaben Veranlassung, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen. Die bei der Einwirkung von Schwefel auf Olefine manchmal explosionsartig auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung wurde durch Annahme einer vorhergehenden Bildung von Polysulfiden zu erklären versucht, ebenso wurde festgestellt, dass sich aus Hexan und Schwefel bei 210°, noch besser bei 400° ein aromatischer Körper bildet, der zwar am charakteristischen Geruch der Nitroverbindungen erkennbar war, sich jedoch infolge der geringen Ausbeute nicht identifizieren liess.

#### III. (p. 43-50.)

Es folgt eine Uebersicht über die Art der bisher in Erdölen nachgewiesenen oder darin vermuteten Schwefelverbindungen.

#### IV. (p. 50-62.)

Da den für Rohöle in betracht kommenden Schwefelbestimmungsmethoden verschiedene Mängel anhaften, da sie insbesondere nicht gestatten, grössere Mengen des vielfach schwefelarmen Oeles zur Analyse zu nehmen, wurde die nur für Leuchtöle geeignete Englersche Methode auch für Rohöle verwendbar gemacht durch Lösen des Oeles in einem Gemisch von Aether, Alkohol, Amylacetat und Leuchtpetroleum. An der von Engler angegebenen Lampe wurden für den vorliegenden Zweck einige Aenderungen erforderlich. Danach wurde der Schwefelgehalt von 20 Rohölen der verschiedensten Konsistenz bestimmt.

Ueber die Verteilung des Schwefels in den einzelnen Fraktionen der Oele von Tegernsee, Oelheim uud Pechelbronn geben die auf Seite 55 u. 56 aufgeführten Resultate Aufschluss.

#### V. (p. 63-69.)

Im Anschluss an eine Zusammenstellung aller bisher vorgeschlagenen Entschwefelungsmethoden für Erdöle wurde mit Rücksicht darauf, dass die optische Aktivität der Oele ihre Ursache in dem Vorhandensein von Verbindungen mit asymmetrischen Schwefelatomen haben könnte, eine quantitative Beseitigung des Schwefels aus amerikanischem Leuchtöl versucht und gefunden, dass dies bei Anwendung von Natrium, Calcium, Chloraluminium und Quecksilberacetat zwar nicht ganz, wohl aber bis auf einige Tausendel Prozente möglich ist.