

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

II. Wirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe

[urn:nbn:de:bsz:31-274792](#)

mit relativ grosser Geschwindigkeit Peroxyde bilden. An den zunächst entstehenden Produkten treten weitere Umsetzungen ein, die einen Abbau derselben unter Bildung von Wasser und anderen Oxydations- und Spaltungsprodukten zur Folge haben.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Autoxydation in vielen Fällen auch die Bildung von Polymeren veranlassen kann, eine Wirkungsweise, für welche eine gute Erklärung bis jetzt nicht gegeben werden kann.

II. Wirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe.

Eine Reihe von Tatsachen, die in dem Verhalten des Schwefels zu Petroleum zum Teil schon vor langer Zeit beobachtet wurden, berechtigen zu der Annahme, dass das im periodischen System dem Sauerstoff am nächsten stehende Element wie bei vielen anderen Reaktionen so auch hier eine gewisse Aehnlichkeit zeigt.

1. Wirkung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ueber die Wirkung des Schwefels auf gesättigte Kohlenwasserstoffe ist bis jetzt noch wenig Sichereres bekannt. Da, wie zum Beispiel bei der Wirkung des Schwefels auf Paraffin in der Wärme, starke Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet wurde, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die starke Reduktion nicht die Folge eines direkten Angriffs des Schwefels auf das gesättigte Molekül, vielmehr auf die beim Erhitzen gebildeten labilen ungesättigten Spaltstücke des Paraffins ist, wovon noch weiter unten die Rede sein wird.

Um einen exakten Vergleich zu erhalten zwischen der Oxydationsfähigkeit bzw. der primären Wasserbildung bei der Wirkung von Sauerstoff auf gesättigte Kohlenwasserstoffe einerseits, der sulfurierenden Wirkung des Schwefels unter Bildung von Schwefelwasserstoff andererseits, liess ich auf den reinen gesättigten Kohlenwasserstoff, Hexan, Schwefel unter längerem Kochen einwirken. Da ein Vorversuch des Kochens von Hexan mit Schwefel am aufrecht stehenden Kühler ergeben hatte, dass

keine Reaktion eintritt, was bei dem niederen Kochpunkt des Hexans zu erwarten war, habe ich denselben Versuch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur ausgeführt.

Es wurden 12 g Hexan mit 10 g Schwefel im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 210° erhitzt.

Nach dem Oeffnen zeigte ein mit Bleiazetat getränkter in die Bombe eingehängter Papierstreifen erst nach etwa einer Minute die Gegenwart von Schwefelwasserstoff an. Bei der Destillation ging das so behandelte Hexan mit Ausnahme einer Spur eines teerigen Rückstandes bei dem ursprünglichen Siedepunkt als wasserklare Flüssigkeit über, es war also fast unverändert geblieben.

Die intensive Schwefelwasserstoffentwickelung beim Kochen von Paraffin mit Schwefel hatten schon Johnstone und Fletscher¹⁾ zur Darstellung dieses Gases für Laboratoriumszwecke in Vorschlag gebracht. Das Paraffin ist zwar ein Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen, doch erleidet dasselbe beim Erhitzen auf seinen Siedepunkt, der bei oder über 300° liegt, eine teilweise Zersetzung in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke,²⁾ so dass anzunehmen ist, dass die starke Schwefelwasserstoffentwickelung auf einer Primärbildung von ungesättigten olefinischen Spaltstücken beruht. Für die merkwürdige Erscheinung, dass bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Paraffin mit Schwefel gelegentlich eine äusserst heftige Entwicklung¹⁾ des Gases eintrat, die selbst bis zur Verpuffung führte, hat man bis jetzt keine Erklärung gefunden. Ein Vergleich der analogen Verhältnisse bei der Reaktion von Sauerstoff mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen scheint geeignet, Anhaltspunkte für die Deutung des fraglichen Vorgangs zu bieten.

2. Wirkung des Schwefels auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Auch bei Anlagerung von molekularem Sauerstoff an Kohlenwasserstoffe bilden sich Verbindungen (Peroxyde), welche

¹⁾ Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1879, 203.

²⁾ Berl. Ber. 30 (1897) 2908 (Engler).

durch weitergehende innere Oxydationsvorgänge sich explosionsartig zersetzen.

So zerfallen die durch direkte Sauerstoffaddition bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Peroxyde der Fulvene, und, wie neuerdings durch Staudinger und Klever¹⁾ nachgewiesen wurde, auch der Ketene unter heftiger Explosion in weitgehende Oxydationsprodukte. Gleicher Verhalten zeigen bekanntlich auch andere auf indirektem Wege erhaltene organische Peroxyde. Noch explosiver sind die Ozonide, welche molekulares Ozon ein- oder mehrmals angelagert enthalten.

Um die Wirkung von Schwefel auf einen reinen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu studieren, brachte ich Hexylen, wie oben beim Hexan angegeben, mit Schwefel zusammen und erhitzte einige Zeit auf Siedetemperatur. Auch hier genügte die Siedetemperatur nicht, um eine Reaktion herbeizuführen. Eine fast vollständige Zersetzung dagegen erlitt das Hexylen, als es im zugeschmolzenen Rohr auf 210° 24 Stunden lang erhitzt wurde: Beim Öffnen entströmte der Bombe eine sehr grosse Menge Schwefelwasserstoff; der Inhalt hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen.

Zu Beginn der Destillation entwich der gelöste Schwefelwasserstoff, während der ganzen Dauer derselben bildete sich dieses Gas immer wieder. Von der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 68° waren nur etwa 2 cc übrig geblieben, das Thermometer stieg kontinuierlich, die Vorlage füllte sich mit einem braungelben, widerlich riechenden, teerigen Destillat, und es hinterblieb ein kohlinger Rückstand.

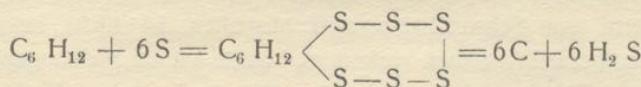
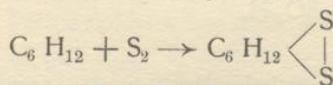
Wenn nach diesen Versuchen vermutet wurde, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit höherem Kochpunkt als das Hexylen beim Erhitzen mit Schwefel auf entsprechende Temperatur auch ohne Anwendung des zugeschmolzenen Rohres Schwefelwasserstoff entwickelten, so bestätigte sich diese Annahme. Die Schmieröle, deren Komponenten grossenteils zu den Olefinen, aliphatischen oder zyklischen, gehören, geben mit Schwefel im Oelbad erhitzt ungefähr bei 180° Schwefelwasserstoff

¹⁾ Berl. Ber. 39 (1906) 968.

ab, und zwar zeigen die von mir untersuchten, zwei deutsche, ein russisches und ein pennsylvanisches in diesem Punkte Ueber-einstimmung.

Es mag hier auch die vor kurzer Zeit von Capelle¹⁾ ge-machte Beobachtung erwähnt werden, wonach beim Ueberleiten von Azetylen über erhitzen Schwefel eine Reaktion eintritt, die unter Aufspaltung des Azetylens zur Bildung von Schwefel-wasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Thiophthen führt.

Nach Analogie der Anlagerung des Sauerstoffs an ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu Peroxyden ergibt sich, dass bei Anlagerung eines oder mehrerer Moleküle Schwefel an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und darauffolgendes Erhitzen Schwefelwasserstoffabspaltung eintritt und als weitere Folgerung, dass die Bildung von Schwefelwasserstoff umso energischer er-folgt, je grösser die Anzahl der vom Molekül aufgenommenen Schwefelatome ist. Es bilden sich eben, gerade wie bei der Anlagerung des Sauerstoffs, bei der Einwirkung des Schwefels Persulfide, die bei diesem Element bekanntlich sehr leicht zu Poly-sulfureten führen, und die in gewissem Sinne den Ozoniden und noch höheren Sauerstoffstufen entsprechen.

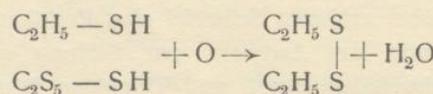


Für die stürmische H_2S -Entwickelung beim Paraffin bietet sonach die Annahme der intermediären Bildung von Polysulfiden eine befriedigende Erklärung, und es wäre nur noch zu prüfen, inwieweit eine Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher Poly-sulfide, wie sie für unorganische Verbindungen, insbesondere für den Wasserstoff selbst schon lange bekannt sind, auch für organische Körper besteht. Diese Verhältnisse sind in der organischen Chemie bisher weniger untersucht worden, doch lenken sie in neuester Zeit im Zusammenhang mit dem sehr

¹⁾ Bull. soc. chim. 1908, 4. Reihe Bd. 3/4 150 u. Chem.-Ztg. 1908 Rep. 258.

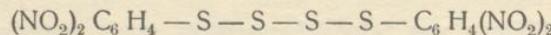
eifrig betriebenen Studium der Schwefelfarbstoffe die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr und mehr auf sich.

In der aliphatischen Reihe kennt man Disulfide, die aus Merkaptanen durch Einwirkung eines schwachen Oxydationsmittels entstehen:

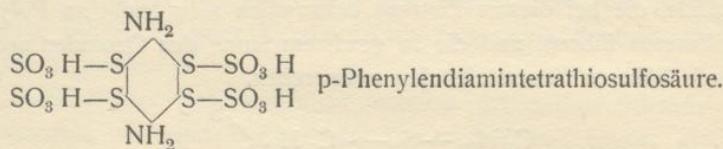


Auch in der aromatischen Reihe wurden bis jetzt mehrere Fälle von Polysulfidbildung festgestellt.

Blanksma¹⁾ erhielt aus o-Dinitrobenzol und Natriumthiosulfat ein o—o Dinitrodiphenyltetrasulfid



Erwähnt sei auch noch, dass Green und Perkin²⁾ allerdings ein anders konstituierteres Tetrasulfid aus p-Phenyldiamin mit Natriumthiosulfat und Natriumbichromat hergestellt haben:



Ob diese Körper beim Erhitzen den angelagerten Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff abspalten, ist nicht bekannt, dass es aber bei einzelnen vorkommt, konnte ich am Melanogenblau und am Thiogenviolette (mit Bleiazetat) nachweisen. Und dass ganz allgemein organische Schwefelverbindungen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zerfallen, zeigt schon das Verhalten des Eiweisses bei fermentativer Zersetzung, wobei der Schwefel grösstenteils als Schwefelwasserstoff austritt.

Das Studium der Beziehungen des Schwefels speziell zum Erdöl hat eine Reihe wichtiger Ergebnisse gefördert, die zeigen, welche tiefgreifende Veränderungen infolge Wechselwirkung der beiden Stoffe vor sich gehen.

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1901, I 1365.

²⁾ Chem. Centr.-Bl. 1903, II 1328.

Charitschkoff¹⁾ hat, angeregt durch das Vorkommen einer braunkohleähnlichen Kohle in dem Petroleumgebiet des Kaukasus, deren Entstehung aus pflanzlichen Resten auf Grund der geologischen Verhältnisse ausgeschlossen ist, durch Laboratoriumsversuche nachgewiesen, dass der Schwefel einen Abbau der Kohlenwasserstoffe bis zur Bildung von Kohle durch Wasserstoffentziehung herbeiführen kann. Als Zwischenprodukte entstehen dabei Kohlenwasserstoffe mit abnehmendem Wasserstoffgehalt, die ihrerseits eine ausserordentliche Polymerisationsfähigkeit besitzen und nach Charitschkoff zur Entstehung jener hochmolekularen, in jedem Erdöl sich findenden Körper führen, die wir in zähflüssiger Form als Berg-Teer, in fester als Asphalt bezeichnen. Der Umstand, dass beträchtliche Mengen freien Schwefels und Erdöl als fast ständige, gemeinsame Begleiter des Asphaltes beobachtet worden sind, weist nach Kayser²⁾ von selbst auf eine Entstehung des Asphalts aus Erdölbestandteilen und Schwefel oder dessen Verbindungen hin.

Für den Wasserstoffabbau der Kohlenwasserstoffe durch Schwefel spricht auch die wiederholt beobachtete Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Schwefel auf verschiedene Petrol-Kohlenwasserstoffe (Naphtene).

Markownikow und Spady³⁾ erhitzten Oktonaphthen, das, wie Aschan nachgewiesen hat, als ein Trimethylpentamethylen betrachtet werden muss, im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefel. In dem Endprodukt, das sehr viel Schwefelwasserstoff enthielt, konnten sie m-Xylo nachweisen. Nononaphthen, in der gleichen Weise behandelt, ging in Pseudokumol über. Peckham⁴⁾ liess auf einen Asphalt, aus dem die leichtsiedenden Bestandteile durch Destillation entfernt waren, solange Schwefel einwirken, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach der Behandlung mit Salpetersäure konnte er aus dem Gemisch Styphnins-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1903, II 731.

²⁾ Köhler, Asphalte p. 74.

³⁾ Berl. Ber. 1887 (20) 1850.

⁴⁾ Köhler, Asphalte p. 88.

säure isolieren, während das ohne Zusatz von Schwefel gekochte Ausgangsmaterial keine aromatischen Substanzen enthielt.

Diese Beobachtungen veranlassten mich zu der Untersuchung, ob auch aus Hexan unter ähnlichen Bedingungen wie oben ein aromatischer Kohlenwasserstoff sich bilden könne. Ein aus Petroleum gewonnenes Hexan von Kahlbaum wurde mit H_2SO_4 und Natronlauge gereinigt und rektifiziert. Dann wurden je 10 g in zwei Bomben gefüllt, zur einen 10 g Schwefel zugesetzt und beide Rohre im Bombenofen 48 Stunden lang auf 400° erhitzt. Nach Behandlung mit Salpeterschwefelsäure (1:2) trat in dem mit Schwefel erhitzten Hexan der charakteristische Geruch der aromatischen Nitroverbindungen auf. Beim Verdünnen des Säuregemisches musste dann das mutmassliche Nitroprodukt ausfallen. Dies trat jedoch nicht ein und auch beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandeln mit Chlorkalk blieb die Mauveinreaktion aus. Zweimalige Wiederholung des Versuchs führte zu keinem positiveren Ergebnis.

Dritter Teil.

Die Schwefelverbindungen des Erdöles.

Wir haben im vorhergehenden Kapitel gesehen, dass die Untersuchung der Reaktionen zwischen Schwefel und den Bestandteilen des Erdöls einerseits über seine Zusammensetzung, andererseits aber auch über gewisse Veränderungen, welche dasselbe in der Natur erlitten hat, Aufschluss geben kann. Man darf den Schluss ziehen, dass solche Veränderungen auch im Rohöl von statthen gegangen sind, bzw. gehen, da der Schwefel aus dem Boden teils in freier Form, teils in Form von Schwefelverbindungen, die bei der Zersetzung von pflanzlichem oder tierischem Eiweiss entstehen, in dasselbe gelangen kann. Ganz besonders dürften dabei die sogenannten Schwefelalgen durch ihre reduzierende Wirkung auf Sulfate während der ersten Bildungsperiode des Erdöls die Bildung freien Schwefels und das spätere Hinein gelangen desselben in das Erdöl veranlasst haben.