

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der
Kohlenwasserstoffe des Erdöls**

Tausz, Jenő

Borna-Leipzig, 1911

Dritter Teil. Untersuchung des Tran-Druckdestillates auf Naphtene und die bis 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe

[urn:nbn:de:bsz:31-276249](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276249)

Dritter Teil.

Untersuchung des Tran-Druckdestillates auf Naphtene und die bis 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die ersten Untersuchungen, welche Engler¹⁾ in Gemeinschaft mit Seidner²⁾ über die Zusammensetzung des Druckdestillates ausführten, ließen auf Grund von Beobachtungen des Lichtbrechungsvermögens die Anwesenheit von Naphtenkohlenwasserstoffen vermuten. Lehmann³⁾ nahm die Untersuchung wieder auf, er entfernte die Olefine mit Brom und die Benzole mit kalter Salpeterschwefelsäure. Das so gereinigte Öl wurde von ihm in 6 Fraktionen zerlegt, deren bei der Analyse gefundene Zusammensetzung und spezifischen Gewichte in der folgenden Tabelle enthalten sind:

Fraktion	Spez. Gew. (15°)	Elementaranalyse	
		C	H
68,5—69,5°	0,6752	83,98	16,23
78,0—80,8°	0,6805	84,15	16,10
98,0—99,0°	0,6985	84,44	15,65
123,0—124,0°	0,7170	84,56	15,58
149,5—150,5°	0,7215	84,66	15,43
160,0—162,0°	0,7328	84,67	15,48

Die spez. Gewichte dieser Fraktionen sind durchweg größer als die spez. Gewichte der entsprechend hochsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffe. Engler und Lehmann schlossen daraus, daß diese Fraktionen höchstwahrscheinlich Naphtene enthalten.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1816 (1888); 22, 592 (1889).

²⁾ Dingl. polyt. Journ. 271, 515 (1889).

³⁾ Diss. Freiburg 1897, Arbeit in Karlsruhe ausgeführt.

Heusler¹⁾ und auch Aschan²⁾ halten diesen Nachweis für nicht völlig ausreichend. Aschan weist auf die Schwierigkeiten hin, welche die vollständige Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe bereitet.

Nachdem man nun die Benzolkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd und Schwefelsäure vollständig zu entfernen gelernt hat, und nachdem man selbst kleine Mengen von Naphtenen mit metallischem Nickel bei 300° im Wasserstoffstrom nach Sabatier in ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe überführen kann, nahm ich die Untersuchung wieder auf. Ich erweiterte diese Untersuchung noch auf die über 162° siedenden Bestandteile.

Das künstliche Petroleum wurde mir zu diesen Versuchen von Herrn Geheimerat Engler gütigst zur Verfügung gestellt.

Um über die jeweiligen Mengen der Kohlenwasserstoffe einen Überblick zu bekommen, wurden je 2 Proben, die a und b heißen mögen, sowohl des rohen Drucköls als auch des bis 300° destillierten und mit Natronlauge gewaschenen einer Normaldestillation unterworfen und von den einzelnen Fraktionen das spez. Gewicht und der Brechungsexponent bestimmt.

Normaldestillation des Rohöls.

Fraktion	Ausbeute in ccm			Spez. Gew.	Brechungsvermögen
	a	b	Mittel		
100—125°	3,45	3,20	3,32	0,7519	1,41729
125—150°	5,30	5,00	5,15	0,7543	1,41769
150—175°	7,45	7,05	7,25	0,7834	1,43318
175—200°	10,00	10,80	10,40	0,8019	1,43993
200—225°	12,75	12,15	12,45	0,8162	1,45086
225—250°	18,65	18,20	18,18	0,8299	1,45985
250—275°	19,20	17,80	18,50	0,8385	1,46669
275—300°	11,00	11,65	11,32	0,8612	
300—325°	7,20	7,70	7,45	0,9127	
	94,40	93,55	93,97		
Rückst. und Verlust	5,60	6,45	6,03		
	100,00	100,00	100,00		

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 30, 2367 (1897).

²⁾ Lieb. Ann. 324, 13 (1902).

Normaldestillation des Destillates unter 300°.

Nr.	Fraktion	Menge des Destillates in ccm			Spez. Gew.	Brechungs- exponent
		a	b	Mittel		
1.	100—150°	7,50	7,90	7,70	0,7634	1,42389
2.	150—175°	9,65	8,40	9,02	0,7762	1,43318
3.	175—200°	9,90	9,80	9,85	0,7970	1,44074
4.	200—225°	15,75	15,80	15,78	0,8199	1,44966
5.	225—250°	19,70	19,60	19,65	0,8226	1,45856
6.	250—275°	20,70	20,90	20,80	0,8367	1,46443
7.	275—300°	9,80	10,90	10,35	0,8547	1,47281
		93,00	92,50			
Rückst. und Verlust		7,00	7,50	7,25		
		100,00	100,00			

Da unter 100° nur wenig von dem Öl überdestillierte, mußten also zur Untersuchung größere Mengen des Öles verwendet werden.

Es wurden 17 l des Drucköles in Portionen von 1 l bis 300° abdestilliert und einer näheren Untersuchung unterworfen. Um die noch vorhandenen organischen Säuren zu entfernen, wurde das Destillat mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nun wurde das gereinigte Öl wiederholt destilliert, zuerst in Fraktionsintervallen von 50°, dann von 25° und endlich von 10°. Die Fraktionieraufsätze waren die gleichen wie bei der Untersuchung des künstlichen Drucköls aus Welser Bitumen (s. S. 57).

Jede einzelne Fraktion wurde nun noch einmal einer 25—30maligen langsamen Destillation (ca. 1 Tropfen pro Sekunde) unterworfen. Um Zeit zu sparen, wurden gleichzeitig 8—9 Destillationen im Gang gehalten. Um dieselben exakt bedienen zu können, waren 4—5 Aufsätze mit elektrischen Signalquecksilberthermometern versehen, welche ertönten, wenn die Fraktion ihren höchsten Siedepunkt fast erreicht hatte. Die Tabelle S. 69 enthält die Ergebnisse dieser Fraktionierung. Von den einzelnen Fraktionen wurden die spez. Gewichte und die Brechungs-exponenten bestimmt. Die Ergebnisse sind in derselben Tabelle enthalten.

Hauptdestillation.

Nr.	Fraktion Siedetemperatur	Spez. Gewicht	Brechungsexponent
I.	37— 39°	0,6428 bei 20°	1,36986 bei 20°
II.	39— 47°	0,6585 „ 20°	1,37365 „ 20°
III.	47— 60°	0,6647 „ 20°	1,37915 „ 20°
IV.	60— 67°	0,6808 „ 20°	1,39039 „ 20°
V.	67— 71°	0,6911 „ 20°	1,38847 „ 20°
VI.	71— 76°	0,6925 „ 20°	1,38981 „ 20°
VII.	76— 84°	0,6995 „ 20°	1,39339 „ 20°
VIII.	84— 90°	0,7139 „ 20°	1,39785 „ 20°
IX.	90— 96°	0,7155 „ 20°	1,40074 „ 20°
X.	96—104°	0,7219 „ 20°	1,40570 „ 20°
XI.	104—114°	0,7283 „ 20°	1,41620 „ 20°
XII.	114—128°	0,735 „ 21°	1,42181 „ 20°
XIII.	128—133°	0,7479 „ 21°	1,42219 „ 15°
XIV.	133—139°	0,7614 „ 21°	1,43190 „ 15°
XV.	139—148°	0,771 „ 21°	1,43049 „ 15°
XVI.	148—154°	0,766 „ 22°	1,42969 „ 15°
XVII.	154—165°	0,792 „ 22°	1,43631 „ 15°
XVIII.	165—173°	0,793 „ 22°	1,44003 „ 15°
XIX.	173—177°	0,8066 „ 22°	1,44245 „ 15°
XX.	177—183°	0,804 „ 22°	1,44465 „ 15°
XXI.	183—193°	0,806 „ 22°	1,44676 „ 15°
XXII.	193—200°	0,816 „ 22°	1,45256 „ 15°
XXIII.	200—210°	0,808 „ 22°	1,45316 „ 15°
XXIV.	210—220°	0,810 „ 22°	1,45321 „ 15°
XXV.	220—230°	0,815 „ 22°	1,45400 „ 15°
XXVI.	230—240°	0,823 „ 22°	1,45770 „ 15°
XXVII.	240—250°	0,818 „ 22°	1,46045 „ 15°
XXVIII.	250—260°	0,826 „ 22°	1,46224 „ 15°
XXIX.	260—270°	0,828 „ 22°	1,44429 „ 15°
XXX.	285—300°	0,852 „ 22°	1,46465 „ 15°
XXXI.	300—310°	0,861 „ 22°	1,47917 „ 15°

Es wurden die unter 100° siedenden Fraktionen zuerst mit kalter Quecksilberacetatlösung geschüttelt und aus diesen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe isoliert, wie oben S. 60 beschrieben.

Sämtliche Fraktionen, auch die über 100° siedenden, wurden dann zur vollständigen Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einer wässerigen Quecksilberacetatlösung gekocht und zur Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure und Formaldehyd (wie oben S. 35 beschrieben) behandelt. Dann wurden die abdestillierten Kohlenwasserstoffe fünfmal fraktioniert destilliert, aber nur diejenigen Anteile aufgefangen, deren Siedepunkte mit denjenigen der ungereinigten Fraktion zusammenfielen, um nicht etwa durch diese Behandlungen neu entstandene Kohlenwasserstoffe auch in den Bereich dieser Untersuchungen zu ziehen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Fraktion I. Siedep. 37—39°.

Amylen. Aus dem komplexen Quecksilbersalz wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, der nach dreimaliger Destillation den Siedepunkt 37,5—38° zeigte. Das spez. Gewicht bei 20° war im Dilatometer zu 0,665, und der Brechungsexponent in einem Totalrefraktometer nach Pulfrisch zu 1,38602 bei 20° bestimmt worden. Elementaranalyse.

0,0703 g Substanz ergaben	0,2206 g CO ₂	und	0,0887 g H ₂ O
dies entspricht	85,54%	C	„ 14,12% H
berechnet für C ₅ H ₁₀	85,71%	C	„ 14,29% H

Hiernach ist in dem Kohlenwasserstoff ohne Zweifel Amylen vorhanden. Auch die spez. Gewichte stimmen dafür. Spez. Gewicht des Amylens 0,6647 g bei 15°.

Fraktion V. Siedep. 67—71°.

Hexylen. Das komplexe Quecksilbersalz lieferte bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure einen Kohlenwasserstoff, der fraktioniert wurde. Die zwischen 67—68° übergehende Flüssigkeit wurde aufgefangen und untersucht.

Das spez. Gewicht ist im Dilatometer zu 0,6863 bei 20° gefunden worden, der Brechungsexponent ist 1,39568 bei 20°. Synthetisches Hexylen hat das spez. Gewicht 0,6857 bei 15° und den Brechungsindex 1,39914 bei 18°. Die Verbrennung ergab Zahlen, die mit der Reihe C_nH_{2n} übereinstimmen.

0,0968 g Substanz ergaben 0,3038 g CO₂ und 0,1233 g H₂O
dies entspricht 84,59% C „ 14,24% H
berechnet für C₆H₁₂ 85,71% C „ 14,29% H

Die ausgeführten Bestimmungen bestätigen, daß ein einfach ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff, nach dem Siedepunkt Hexylen vorliegt.

Fraktion X. Siedep. 96—104°.

Heptylen. Der wie vorher regenerierte Kohlenwasserstoff wurde wiederholt fraktioniert. Der bei 98° siedende Teil wurde näher untersucht. Sein spez. Gewicht im Pyknometer war 0,6967. Der Brechungsexponent = 1,41351. Synthetisches Heptylen besitzt das spez. Gewicht 0,730 bei 19°.

Elementaranalyse:

0,0727 g Substanz ergaben 0,2282 g CO₂ und 0,0933 g H₂O
dies entspricht 85,84% C „ 14,42% H
berechnet für C₇H₁₄ 85,71% C „ 14,29% H

Die vorliegende Fraktion besteht also aus Heptylen.

Alle diese Fraktionen zeigten keine Formolitreaction, somit enthalten sie keine cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Fraktion V. Siedep. 66—71°.

Hexan. Die bei 70,5° übergehende Flüssigkeit hatte das spez. Gewicht von 0,6718 bei 20°. Lehmann fand 6,752 bei 15°. Diese Werte sind, wie die Tabelle nach S. 64 zeigt, etwas höher als die des Hexans.

Fraktion X. Siedep. 98—99°.

Heptan. Das spez. Gewicht der bei 98—99° siedenden Fraktion betrug 0,6967 bei 20°. Lehmann fand 6,985 bei 15°. Das spez. Gewicht ist also etwas größer als das des Heptans.

Fraktion XVII. Siedep. 156—165°.

Nonan. Der aus dieser Fraktion gewonnene Kohlenwasserstoff siedete bei 160—162°, sein spez. Gewicht wurde zu 0,7317 bei 20° von Lehmann zu 0,7328 bei 15° gefunden. Auch dieser Wert ist etwas größer, als es dem Nonan entspricht.

Fraktion XXVI. Siedep. 233—235°.

n-Tridekan. Diese Fraktion liefert einen Kohlenwasserstoff mit dem spez. Gewicht 0,7726 bei 15° und dem Brechungsexponenten 1,43290 bei 15°. Das bei 234° siedende Normaltridekan¹⁾ zeigt eine bedeutend kleinere Dichte: 0,6705 bei 15°.

Fraktion XXX. Siedep. 285—300°.

n-Hexadekan. Der bei 287,5 übergehende gesättigte Kohlenwasserstoff hatte das spez. Gewicht 0,8012 bei 15° und den Brechungsexponenten 1,44506 bei 15°. Normales Hexadekan²⁾ hat das spez. Gewicht 0,2754 bei 18° und 0,7707 bei 25°.

Fraktion XXXI. Siedep. 300—310°.

n-Heptadekan. Das spez. Gewicht des bei 303° übergehenden gesättigten Kohlenwasserstoffs betrug 0,8078 bei 15°. Der Brechungsexponent 1,45086. Das aus Braunkohlenparaffin isolierte Normalheptadekan hat den Siedepunkt 303° und das spez. Gewicht 0,7768 bei 28° und 0,7754 bei 30°, aus diesem berechnet sich für 15° ca. 0,7859.

Nachweis der Naphtene.

Die spez. Gewichte zeigen, daß auch die höheren Fraktionen hauptsächlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, daß sie aber geringe Mengen von spezifisch schwereren Kohlenwasserstoffen enthalten. Daß dies Naphtene sind, geht daraus hervor, daß sämtliche Fraktionen nach Überleiten über metallisches Nickel im Wasserstoffstrom bei ca. 300° die Formolitreaction geben, was Naphtene charakterisiert. Damit ist endgültig bewiesen, daß das Druckdestillat aus Tran Naphtene enthält.

¹⁾ Krafft, Ber. d. D. chem. Ges. 15, 1699 (1882).

²⁾ Krafft, Ber. d. D. chem. Ges. 15, 1708 (1882).

Zusammenfassung.

Im ersten Teil wurde eine kritische Übersicht über die chemischen Methoden zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen gegeben. Bei der experimentellen Nachprüfung dieser Methoden wurde nachfolgendes gefunden:

Amylen, Hexylen, Heptylen, Tetrahydrobenzol und Tetrahydrotoluol werden von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat oxydiert.

Der qualitative Nachweis der Olefine durch Oxydation mit Merkuriacetat nach Balbiano und Paolini wurde auf Tetrahydrobenzol und Tetrahydrotoluol ausgedehnt. Die Methode wurde wesentlich vereinfacht, dadurch daß sie in der Siedehitze ausgeführt wurde. Hexan, Heptan, Oktan, Cyklohexan, Methylcyklohexan, m-Dimethylcyklohexan, Benzol, Toluol, Xylol sind gegen siedendes Merkuriacetat beständig. Die Methode ist somit für den Nachweis der unter 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchbar.

Eine quantitative Methode zur Bestimmung der unter 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels derselben Reaktion im besonderen Apparat wurde ausgearbeitet.

Es wurde gezeigt, daß auch Hexylen, Heptylen, Tetrahydrobenzol und Tetrahydrotoluol mit Merkuriacetat ähnliche Verbindungen eingehen wie die niederen Äthylene. Diese Reaktion wurde benutzt, um die genannten ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus Gemischen abzuscheiden und daraus zu regenerieren.

Kleine Mengen (1%) von Cyklohexan, Methylcyklohexan oder Dimethylcyklohexan ließen sich in künstlichen Gemischen mit Hexan, Heptan und Oktan noch scharf nachweisen mittels der Sabatierschen Dehydrierung in Verbindung mit der Nastjukoff'schen Formolitreaktion.

Schließlich wurde noch der Gang einer vollständigen qualitativen Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen, die unter 100° sieden, angegeben. Die Olefine und die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe werden mit Quecksilberacetatlösung vollständig abgeschieden und nach ihrer Regeneration mit der Nastjukoff'schen Formolitreaktion auf letztere geprüft. Die aromatischen Körper werden als Formolit erkannt und durch wiederholte Anwendung der Formolitbildung entfernt. Die Cyklohexane werden darauf im Rest nach Sabatier dehydriert und als Formolit nachgewiesen. Nach jeder Operation werden die physikalischen Konstanten wie bei der Engler-Schneiderschen Methode ermittelt.

Diese Methoden wurden bei der Untersuchung der Destillationsprodukte des Welser Bitumens sowie der Trandruckdestillate angewendet.

Im zweiten Teil wurde die Untersuchung des Bitumens von Wels in Oberösterreich auf Wassergehalt, Elementarzusammensetzung sowie dessen Verhalten bei der Destillation unter den verschiedensten Bedingungen beschrieben.

1. Es wurde bei Atmosphärendruck destilliert. Das Destillat wurde in Fraktionen zerlegt und der über 300° siedende Teil auf seinen Paraffingehalt untersucht.

2. Die Destillate der Vakuumdestillation (12—50 mm), deren Ausbeute, spez. Gewicht, Farbe und Konsistenz angegeben sind, wurden auf ihre optische Aktivität untersucht. Die Fraktion $315\text{—}330^{\circ}$ (37 mm) wurde im Kathodenraumvakuum fraktioniert, wobei stark aktive Destillate erhalten wurden.

3. Von den Fraktionen, welche bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf (bei 250° und 300°) erhalten wurden, wurden Ausbeute, spez. Gewicht, Flammpunkt (Brenken) und Viskosität bestimmt.

Für die Druckdestillation wurden 25 kg des Bitumens mit Xylol entwässert und im Autoklaven zu je 1,5—2 kg bei 180 bis 200 Atm. Druck destilliert. Die Gase (etwa 2000 l) gaben durch ammoniakalische Silberlösung geleitet keine Acetylenniederschläge. Ihre Zusammensetzung wurde durch Gasanalyse bestimmt. Mit den bis 300° siedenden Ölen wurde eine Normaldestillation ausgeführt, in deren Fraktionen die ungesättigten

Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure bestimmt wurden. Vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure wurde das spez. Gewicht und die Viskosität der Fraktionen ermittelt.

Das Druckdestillat wurde durch wiederholte Rektifikation in 25 Fraktionen zerlegt. Daraus wurden die folgenden Kohlenwasserstoffe rein isoliert: Propan, Butan, Pentan, Butylen, Amylen, Hexylen. Die Abwesenheit von Benzol wurde exakt festgestellt. Naphtene wurden in allen Fraktionen über 70° nachgewiesen.

Im dritten Teil wurde die Anwesenheit von Amylen, Hexylen und Heptylen, ferner von Naphtenen in dem Druckdestillat von Fischtran exakt nachgewiesen. Dazu wurden 17 l Trandestillat bei gewöhnlichem Druck in 31 Fraktionen zerlegt und nach den oben angegebenen Methoden untersucht.

