

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Tausz, Jenő

Borna-Leipzig, 1911

Verhalten bei der Destillation

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

1. Destillation des Welser Bitumens bei Atmosphärendruck.

150 g Bitumen wurden, wie angegeben, getrocknet, wobei 147 g wasserfreie Substanz erhalten wurde. Diese Substanz wurde nun in einem gewöhnlichen Destillierkolben der Destillation unterworfen. Es trat starke Zersetzung, sogenanntes Kraken ein, bis schließlich nur Koks im Kolben zurückblieb.

Die Ausbeute an Öl betrug 110,5 g, das sind 75,2% des getrockneten bzw. 74,3% des ursprünglichen wasserhaltigen Bitumens.

Dieses Öl wurde noch einmal, und zwar in drei Fraktionen destilliert. Dabei wurde folgende Ausbeute erzielt.

Nr.	Fraktion	Ausbeute in g	Spez. Gew.
I	100—200°	25,5	0,8348 (17°)
II	200—240°	7,2	0,8512 (17,5°)
III	240—300°	15,5	0,8713 (17,5°)
Zusammen		48,2	
Rückstand		62,3 (Differenz)	
Angewandt		110,5	

Im Rückstand wurde der Paraffingehalt nach der Methode von Holde bestimmt. Bei drei Versuchen lieferten je 10 g desselben 0,38, 0,43, 0,41 g Paraffin, das sind im Mittel 0,42 g oder 4,2% des über 300° siedenden Rückstandes oder 1,74% des Bitumens. Das so erhaltene Paraffin schmilzt bei 21°, doch steigt der Schmelzpunkt bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther auf 48° C. Der genannte Rückstand von 62,3 g enthielt also 2,6 g Paraffin, so daß sich die Ausbeute an Paraffin, die man aus ursprünglichem Welser Bitumen durch gewöhnliche Destillation erhalten kann, zu 1,74% berechnet.

Bei dieser Art der Destillation tritt sichtlich eine starke Zersetzung ein. Um weniger zersetzte Destillate zu erhalten, wurde nun das Bitumen im Vakuum und auch mit überhitztem Wasserdampf destilliert.

2. Destillation des Welser Bitumens im Vakuum.

Die Vakuumdestillationen konnten nur mit großen Schwierigkeiten ausgeführt werden, da die Zersetzungsprodukte des Bitumens ein ständiges Übersteigen verursachten.

410 g wasserfreies Bitumen wurden im Vakuum aus einem Kolben von etwa $2\frac{1}{2}$ l destilliert. Bis etwa 275° trat keine bedeutende Zersetzung des Bitumens ein. Die Zersetzung wurde dann bis 370° stets stärker, und bei dieser Temperatur war die weitere Destillation wegen zu heftiger Zersetzung unmöglich. Die Resultate der Destillation von 410 g Bitumen und der Untersuchung der Fraktionen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dort sind auch die Mengenverhältnisse der einzelnen Fraktionen zu finden.

Vakuumdestillation.

Nr.	Temperaturgrenzen	Druck in mm Hg	Ausbeute		Spez. Gew. bei 20°	Farbe	Konsistenz bei -4°	Optisches Drehungsvermögen in Saccharimetergraden		
			in g	in %				Rohrlänge in cm	Beob. Drehung	Drehung im 20 cm-Rohr berechnet
1.	-150°	14	4	1,0	0,8230	hellgelb	leicht flüssig	5	+ 0,2°	0,8°
2.	$150-200^{\circ}$	13	14	3,4	0,8465	"	"	10	+ 1,2°	2,4°
3.	$200-230^{\circ}$	12	23	5,6	0,8573	"	flüssig	10	+ 2,1°	4,2°
4.	$230-250^{\circ}$	12	52	12,7	0,9336	gelb	tropfb. flüssig	5	+ 2,4°	9,6°
5.	$250-270^{\circ}$	14	23	5,6	0,9578	"	dünnsalbig	2,5	+ 2,4°	19,2°
6.	$270-275^{\circ}$	14	19	4,6	0,9641	gelbbrot	dicksalbig	2,5	+ 2,6°	20,8°
7.	$275-280^{\circ}$	16	17	4,1	0,9678	"	"	2,5	+ 3,4°	27,2°
8.	$280-300^{\circ}$	23	11	2,7	0,9713	rot	"	2,5	+ 3,2°	25,6°
9.	$300-315^{\circ}$	28	7	1,7	0,9732	"	"	2,5	+ 3,9°	31,2°
10.	$315-330^{\circ}$	37	44	10,7	0,9849	dunkelrot	fest			
11.	$330-360^{\circ}$	42	47	11,4	0,9322	"				
12.	$360-370^{\circ}$	50	54	13,1	0,9340	"				
13.	370°	760	24	5,85						
Gesamtausbeute			339	82,45						
Koks und Verluste			71	17,55						
			410	100						

Es fällt auf, daß die Zersetzung ein erstes Maximum von 12,7% vom Gesamtbitumen bei 230—250° erreicht, dann zurückgeht auf 4,4% bei 280—315°, um bei 315—330° wieder auf über 10% zu steigen. Die Gesamtausbeute an Ölen betrug 389 g oder 82,45% des angewandten Bitumens. Der Rest von 71 g oder 17,55% ist Koks und Verlust.

Die spezifischen Gewichte der Fraktionen wurden mit dem Pyknometer bestimmt. Sie steigen ziemlich regelmäßig bis zu der Fraktion 315—330, wo infolge der starken Zersetzung wieder leichtere Öle entstanden.

Die Intensität der Farbe der Destillate wird stets größer; ebenso die Konsistenz der Öle, die bei —4° geprüft wurde, nach dem die Öle auf dieser Temperatur 12 Stunden lang gehalten worden waren.

Die Destillate wurden hauptsächlich auf ihr optisches Drehungsvermögen hin untersucht. Die Drehung wurde im Apparat von Soleil-Ventzke bestimmt, und zwar je nach der Menge und Durchsichtigkeit des Destillats in verschieden langen Röhren. Die Länge der Röhren sowie die beobachtete Drehung sind in der Tabelle enthalten. Das Drehungsvermögen nimmt in den ersten 9 Destillaten regelmäßig zu, nur bei der Fraktion 8 ist ein Rückgang bemerkbar. Die höheren Fraktionen waren für diese Untersuchungen zu wenig durchsichtig. Von ihnen wurde nur die Fraktion 10 (315—330°) weiter untersucht. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die berechneten Werte für das 20 cm Rohr. Die Zahlen bedeuten Saccharimetergrade. Sie können natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, da die Beobachtungsfehler in ihnen vervielfacht stecken.

Die Fraktion 10 wurde noch einmal destilliert, und zwar ebenfalls fraktioniert. Da aber auch bei einem Druck von nur 12 mm Quecksilber die Destillation ohne erhebliche Zersetzung nicht möglich war, wurde die Wasserstrahlluftpumpe durch eine Gädesche Quecksilberluftpumpe ersetzt und mit ihr ein Vakuum von einem Bruchteil eines Millimeters erzeugt. Bei der Destillation wurden 5 Fraktionen gesammelt und auf ihr optisches Drehungsvermögen hin untersucht. Nur die drei ersten Fraktionen be-

wirkten eine größere Drehung als Fraktion 9. Die beobachteten Daten sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Fraktionierte Destillation der Fraktion 10.

Nr.	Fraktion		Optisches Drehungsvermögen in Saccharimetergraden		
	Siedegrenzen	Farbe	Rohrlänge in cm	Beobachtete Drehung	Drehung im 20 cm-Rohr berechnet
I.	205—220°	gelbrot	2,5	+ 4,4°	35,2°
II.	220—230°	"	2,5	+ 4,6°	36,8°
III.	230—235°	rot	1	+ 2,0°	40,0°
IV.	235—245°	"	1	+ 1,4°	28,0°
V.	245—250°	"	1	+ 1,0°	20,0°

Die letzte Spalte enthält das Drehungsvermögen der Fraktionen auf das 20 cm-Rohr bezogen. Auch hier ist die Zuverlässigkeit gering, weil die Zahlen durch Multiplikation mit 8 bzw. 20 aus den abgelesenen Werten erhalten sind, so daß die Versuchsfehler außerordentlich ins Gewicht fallen. Immerhin zeigen diese Versuche, daß man bei vorsichtiger Fraktionierung aus dem Welser Bitumen optisch sehr stark aktive Öle erhalten kann.

3. Destillation des Welser Bitumens mit überhitztem Wasserdampf.

Für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf ist Bitumen verwendet worden, in welchem der Wassergehalt quantitativ nach der Xylolmethode bestimmt worden war. Es war daher bereits auf 250° erhitzt worden, wobei allerdings nur 6% desselben als Öl und Wasser überdestillierten, wie folgende Zahlen zeigen:

1250 g Bitumen wurden in 1200 g Xylol gelöst und aus der Lösung Wasser und Xylol abdestilliert. Die Fraktion zwischen 94—160° C bestand aus Xylol und 25 g Wasser. Der Wassergehalt ist also 2% vom Bitumen. Die Fraktion 160—200° bestand aus Xylol und 35 g eines Öles, was 2,4% des Bitumens ausmacht. Zwischen 200—250° ging nur 20 g Öl über, d. i. 1,6% des Bitumens.

Somit sind im ganzen 6% des Bitumens überdestilliert, so daß nur 94% des ursprünglichen Bitumens der Wasserdampfdestillation unterworfen wurden.

Tausz.

4

Der Apparat in dem die Wasserdampfdestillation vorgenommen wurde, ist von Engler¹⁾ beschrieben.

Da sich das Welser Bitumen schon von 315° an stark zersetzt, wurde es zunächst auf 200—250° erhitzt und mit Wasserdampf von 300° destilliert, und zwar so lange, bis an den drei Separatoren, die mit I, II und III bezeichnet werden mögen, dickere Öle sich ausschieden. Dann wurden die Vorlagen, die mit Ia, IIa, IIIa bezeichnet werden sollen, mit neuen Vorlagen Ib, IIb, IIIb vertauscht und die Temperatur der Destillationsblase allmählich auf 300° erhöht. Die Vorlage am Kühler wurde nicht gewechselt; sie soll mit IV. bezeichnet werden.

Der Vorlauf, der sich in den ersten 15—20 Minuten an den Separatoren abschied und aus leichten Ölen mit etwas Wasser bestand, wurde mit dem Destillat von IV vereinigt.

Die 7 Destillate Ia, IIa, IIIa, Ib, IIb, IIIb und IV unterscheiden sich durch ihre Konsistenz. Die Öle, die aus den Separatoren, auslaufen sind fast völlig geruchlos. Die Menge des kondensierten Wasser beträgt etwa 150—200% des Gewichtes des Öles. Es wurde stets bis auf Koks destilliert, was ungefähr 3 Stunden dauerte.

Um größere Mengen der einzelnen Destillate zu erhalten, wurden alle entsprechenden Destillate mehrerer Destillationen vereinigt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zweier Destillationen (A und B) von je 1000 g Bitumen angegeben. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die 3 Separatoren und die erwähnte Vorlage am Kühler; a und b haben die oben angegebene Bedeutung.

¹⁾ In: das Deutsche Erdöl S. 47.

Destillation A.

Destillation B.

Vorlage Nr.	Destillat in g		a u. b zusammen		Destillat in g		a u. b zusammen	
	a bis 250°	b bis 300°	in g	in % vom Bitumen	a bis 250°	b bis 300°	in g	in % vom Bitumen
I.	117	141	258	25,8	95	176	271	27,1
II.	99	78	177	17,7	84	153	227	22,7
III.	96	63	159	15,9	46	92	138	13,8
IV.			167	16,7			114	11,4

Ausbeute an Öl: 761 g = 76,1%

750 g = 75%

Mittel: 75,5%

Die Untersuchung der Öle erstreckte sich auf die Bestimmung der Viskosität, des spezifischen Gewichtes und des Entflammungspunktes. Die Viskosität wurde in einem Englerschen Viskosimeter bestimmt. Dabei betrug die Auslaufgeschwindigkeit von Wasser bei 20° C 50,2 Sekunden. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer, der Entflammungspunkt nach Brenken bestimmt.

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Ver- einigte Destillate Nr.	Ausbeute in %			Spez. Gewicht	Ent- flammungs- punkt (Brenken)	Viskosität	
	von dem bei 250° ge- trockneten Bitumen	vom ges. Rohöl	vom Roh- bitumen			Auslaufs- dauer in Sekunden bei 50°	Spez. Viskos. bei 50° C bei 20° H ₂ O = 1
Ia	12,7	16,7	12,0	0,9499	182°	360	7,7
IIa	9,7	12,6	8,5	0,9476	180°	354	7,1
IIIa	6,5	8,5	6,0	0,9419	136°	268	5,3
Ib	12,7	16,7	12,0	0,9677	181°	2505	49,9
IIb	12,6	16,1	12,0	0,9602	178°	2229	44,4
IIIb	7,2	10,2	6,5	0,9542	140°	607	12,1
IV	14,4	19,0	13,0	0,9234	93°	126	2,5
I-IV	75,8	100	70,0				

Im allgemeinen sind die Entflammungspunkte niedrig; dies kommt daher, daß die bei der Wasserdampfdestillation entstandenen leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte von dickem Öle absorbiert werden. Daß nur diese in verhältnismäßig geringen Mengen vorhandenen Stoffe den niedrigen Flammpunkt bedingen, zeigte sich beim Erhitzen auf 300° C in einer Retorte. Es destillierten nur ganz geringe Mengen leichter Öle über. Der Rückstand besaß einen Entflammungspunkt nicht unter 220° C.

Um an Stelle des teureren Xylols billigeren Ersatz in der fabrikmäßigen Darstellung zu erlangen, wurde eine Methode ausgearbeitet, nach welcher das Bitumen in Kombination mit einem pennsylvanischen Rohöle verarbeitet wurde. Die Normaldestillation des pennsylvanischen Öls gab eine Ausbeute an Benzin und Kerosin von 66,6 %.

Normaldestillation nach Engler.

Fraktion	Vol. % = ccm
75—100°	12,5
100—125°	6,2
125—150°	9,9
150—175°	8,2
175—200°	6,5
200—225°	5,6
225—250°	7,1
250—275°	3,9
275—300°	6,8
	66,6 %

Nach der in Rede stehenden Methode wird das pennsylvanische Rohöl bis 300° C destilliert. Das erhaltene Destillat wird mit dem gleichen Volumen Bitumen gemischt. Diese Lösung hat ein kleineres spezifisches Gewicht sowie eine geringere Viskosität als das Bitumen. Infolgedessen setzt sich das Wasser leicht ab. Nach einiger Zeit wird das Wasser abgelassen. Das Gemisch wird bis 250° C einer gewöhnlichen Destillation unterworfen und sofort mit überhitztem Wasserdampf von 300° C weiterdestilliert.

Die bis 250° C übergehenden Öle werden auf Benzin und Leuchtöl verarbeitet, während die Rückstände des pennsylvanischen Öles durch Ausfrierenlassen von Paraffin befreit und zur Bereitung von Maschinenöl verwendet werden.

An Stelle des pennsylvanischen ließe sich auch galizisches Öl, dessen Normaldestillationsergebnisse nicht allzusehr von jenem differieren, verwenden.

4. Druckdestillation des Welser Bitumen.

Vor der Druckdestillation wurden 25 kg Bitumen wie folgt vom Wasser befreit. Je 0,5 kg Bitumen wurden im doppelten

Volum Xylol gelöst. Mineralische Verunreinigungen und ein Teil des Wassers setzten sich ab. Der Rest des Wassers wurde mit dem Xylol im Vakuum abdestilliert. Durch die Druckverminderung sollte vermieden werden, daß das Bitumen einer zu hohen Temperatur ausgesetzt wird. Trotzdem gingen die letzten Teile Xylol erst bei 200° fort. Die Entfernung des Wassers war jedoch unbedingt nötig, weil die wasserhaltige Masse beim Destillieren schäumt und leicht das Manometer verstopfen kann. Vorversuche im zugeschmolzenen Glasrohr und im Autoklaven zeigten, daß der Druck oberhalb von 415° in gefährlichem Masse zunahm. Bei den Hauptversuchen mußten also die gebildeten, leicht siedenden Stoffe stets aus dem Autoklaven entfernt werden. Dies wurde mit Hilfe eines Reduzierventils nach Kirchenbauer¹⁾ erreicht. Die Anordnung der Apparate war wie folgt getroffen: Vor dem Reduzierventil war eine kurze Kühlschlange. Diese wurde nicht unter 20° gekühlt, weil bei dieser Temperatur die übergespitzten Teile des Bitumens bereits erstarren und Verstopfungen verursachen können. Eine Verstopfung konnte durch Erhitzen der verstopften Stelle beseitigt werden. Mit Hilfe des Reduzierventils gelang es, den Druck im Autoklaven in einer Minute um 30—50 Atm. zu erniedrigen. Die Gase (etwa 2000 l) wurden mit Äther und fester Kohlensäure gekühlt und durch Phosphorsäure, Bleiacetat, Kaliumhydroxyd und ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, wo sie von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und event. vorhandenen Acetylenen befreit wurden. Trotz großer Mengen Gase konnte kein Acetylen gefunden werden. Die Gase wurden dann durch eine Gasuhr nach dem Gasometer geleitet.

Es wurden je etwa 1500—2000 g des Bitumens zu einer Destillation verwendet. Der Druck betrug 180—200 Atm.

Resultate der Druckdestillation.

I. Versuch: 1565 g Bitumen wurden wie beschrieben destilliert. Die Ausbeute betrug 735 g Öl und ca. 243 l Gas. Das ent-

¹⁾ DRGM. angemeldet. Die Schließung beruht auf einer Art Kegeldichtung.

standene Öl wurde bei gewöhnlichem Druck bis 300° destilliert und in zwei Fraktionen bis 200° und von 200° bis 300° aufgefangen. Es wurden im ganzen erhalten 586 g Destillat und 199 g Rückstand.

II. Versuch: 1585 g Bitumen gaben in der gleichen Weise 770 g Öl und ca. 256 l Gas. Vom Öl destillierten bis 300° zusammen 590 g. 180 g bildeten den Rückstand.

Der Rückstand wurde von 8 Druckdestillationen vereinigt und noch einmal der Druckdestillation unterworfen. Es waren 1508 g Rückstand, welche dabei 485 g Öl und ca. 267 l Gas lieferten. Es wurde berechnet, wieviel von diesem Öl und Gas von jedem der 8 Versuche stammten. Auf den oben beschriebenen ersten Versuch entfallen 54 g Öl und ca. 31 l Gas, auf den zweiten Versuch 58 g Öl und ca. 33 l Gas.

Wir können also sagen, daß der erste Versuch im ganzen 640 g Drucköl = 40,9% und ca. 274 l Gas und der zweite Versuch 648 g Drucköl = 40,88% und ca. 288 l Gas lieferte.

Untersuchung des Gases und der unter 300° siedenden Öle.

Das Gas war von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak, wie beschrieben, befreit. Die Analyse, die freundlicherweise Herr Schlumberger ausführte, ergab:

0,66% C_nH_{2n}
0,33% O_2
39,6% CH_4
59,4% C_2H_6

Spuren von H_2 .

Die bei 300° siedenden Anteile, d. h. die beiden Fraktionen bis 200° und 200—300°, des Drucköles wurden von 15 Versuchen vereinigt. Es waren zusammen 7200 ccm = 5838 g Öl. Sie bestehen aus

I. Fraktion bis 200° | 4390 ccm = 3295 g | Sp. Gew. 0,758 bei 17°
II. „ 200—300° | 2810 ccm = 2543 g | Sp. Gew. 0,8843 bei 17°

Um die Normaldestillation ausführen zu können, wurden im Verhältnis vorstehender Zahlen 61 ccm von der ersten und 39 ccm von der zweiten Fraktion vereinigt.

Normaldestillation.

Sie wurde mit zwei Proben des Öls ausgeführt. Die entsprechenden Destillate der beiden Destillationen wurden vereinigt, von jeder Fraktion wurde das spez. Gewicht mit dem Pyknometer, die Viskosität mit dem Ostwaldschen Viskosimeter wegen der kleinen Menge an Destillaten bestimmt. Die Ergebnisse dieser technischen Untersuchung sind in folgender Tabelle vereinigt.

Normaldestillation.

Nr.	Fraktion	Ausbeute in ccm			Viskosität bei 20° im Ostwaldschen Viskosimeter	Spez. Gew. (18°)
		1. Dest.	2. Dest.	Mittel von 1 + 2		
1.	—100°	10,3	10,7	10,5		0,7046
2.	100—125°	12,35	12,25	12,3	40,2	0,7239
3.	125—150°	13,8	14,0	13,9	49,0	0,7592
4.	150—175°	13,75	12,3	13,02	62,2	0,7945
5.	175—200°	9,00	10,75	9,87	80,0	0,8254
6.	200—225°	9,65	9,95	9,8	112,7	0,8581
7.	225—250°	10,45	10,45	10,45	171,0	0,8912
8.	250—275°	10,20	10,10	10,15		0,9202
9.	275—300°	5,1	5,6	5,35		0,9449
10.	300—325°	4,6	3,4	4,00		0,9690
		99,20	99,50	99,35		
	Verlust	0,8	0,50	0,65		
		100,00	100,00	100,00		

Aus den Fraktionen wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure nach der S. 11 besprochenen Methode entfernt.¹⁾ Das Resultat ist folgendes:

¹⁾ Diese Methode wurde, wie schon erwähnt, des Vergleichs halber mit anderen Versuchsergebnissen für bestimmte Zwecke vorläufig noch beibehalten.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	— 100° — 125° — 150° — 175° — 200° — 225° — 250° — 275° — 300°								
Angewandte Menge in cem	10,20	15,09	15,28	15,40	15,15	14,73	16,03	19,35	10,00
Beim Schütteln von 1 Teil Öl mit 2 Teilen konz. H ₂ SO ₄ wurden absorbiert	0,55	1,59	2,38	3,11	3,95	3,64	5,83	7,75	4,1
Nachdem die Hälfte der H ₂ SO ₄ entfernt und durch frische ersetzt war, wurden absorbiert	0,27	0,36	0,32	0,55	0,70	1,75	1,75	1,18	0,7
Nachdem wieder die Hälfte der H ₂ SO ₄ entfernt und durch 10% SO ₃ -haltige H ₂ SO ₄ ersetzt war, wurden absorbiert	1,22	0,77	0,74	1,25	1,33	1,07	1,11	2,02	0,7
Im ganzen wurden absorbiert	2,04	2,72	3,44	4,91	5,98	6,46	8,69	10,95	5,5
In % der angewandten Menge, entsprechend dem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen	20,00	18,02	22,51	25,32	39,47	43,86	52,98	56,59	55,00
	Mittel 20,17				48,30				

Es folgt aus dieser Tabelle, daß der Gehalt der Fraktionen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei dem Drucköl aus Welser Bitumen ebenso wie bei natürlichen Ölen mit steigenden Siedepunkten zunimmt.

Nachdem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt waren, wurde wiederum das spez. Gewicht im Pyknometer, die Ausflußgeschwindigkeit bei 20° im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt.

Nr.	Fraktion	Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe		Ausflußzeit im Ostwaldschen Viskosimeter in Sek.		Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in %
		Vor	Nach	Vor	Nach	
		spez. Gewicht				
1.	—100°	0,7046	0,6965			20,00
2.	100—125°	0,7239	0,7097	40,2	41,8	18,02
3.	125—150°	0,7592	0,7343	49,0	51,8	22,51
4.	150—175°	0,7945	0,7565	62,2	67,2	25,32
5.	175—200°	0,8254	0,7787	80,0	89,2	39,47
6.	200—225°	0,8581	0,7997	112,7	124,6	43,86
7.	225—250°	0,8912	0,8240	111,0	189,6	52,98
8.	250—275°	0,9202	0,8464			56,59
9.	275—300°	0,9449				55,00

Untersuchung des Druckdestillats auf Einzelbestandteile.

Die Hauptmasse der bis 300° siedenden Anteile des Druckdestillats wurde nun auch auf ihre Einzelbestandteile geprüft.

Die Destillation wurde in einem Kolben vorgenommen, der einen 2,5 m hohen, aus drei Kühlern gebildeten Aufsatz trug.

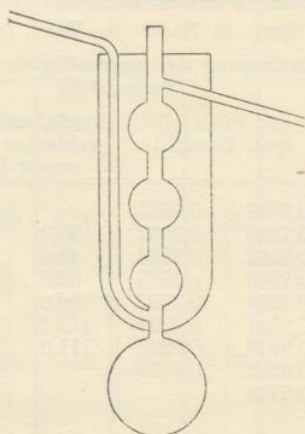
Anfangs floß kaltes Wasser durch alle drei Kühler, so daß auch dann, wenn der Kolbeninhalt, durch Wasserdampf erhitzt, in starkes Sieden kam, in der Hauptsache nur Gase entweichen konnten, welche in einem Gasometer aufgefangen wurde. Nach 30 Stunden war alles Gas abdestilliert.

Darnach wurde das Wasser der Kühler vorgewärmt und das im obersten Rückflußkühler auf der Temperatur des Siedepunktes des übergelassenen Destillats gehalten.

Auf diese Weise wurde bis 95° fraktioniert destilliert. Von da an, bis 160°, wurde mit dem Dephlegmator nach Le Bel-Henninger und von da ab mit einem 4-Kugelaufsatz destilliert.

Als Vorlage diente ein Kolben mit ähnlichem Aufsatz, aus welchem man die Flüssigkeit von neuem destillieren konnte.

Die Gase im Gasometer wurden in einem Fraktionierkolben, welcher speziell zu diesem Zweck konstruiert worden war (siehe Fig. 1), mittels einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure verdichtet.



Fraktionierkolben für tiefsiedende Flüssigkeiten. Fig. 1.

Aus diesem wurde fraktioniert destilliert, indem die Kugeln des Aufsatzes weitergekühlt wurden. Die Fraktionen wurden in ähnlichen Kölbchen aufgefangen, daraus wieder fraktioniert destilliert und schließlich in Bunte-Büretten aufgefangen:

Fraktion I, Siedep. — 40°; Fraktion II, Siedep. — 2 bis + 4°.

Die Ergebnisse der ausgeführten Destillationen sind in der folgenden Tabelle mit den spez. Gewichten und Brechungsexponenten der Destillate zusammengestellt.

Fraktionierte Destillation des Druckdestillates.

Nr.	Fraktion	Spez. Gewicht	Brechungsexponent
1	20—33°	0,6308 bei 15°	1,36114 bei 20°
2	33—40°	0,6343 „ 15°	1,36483 „ 20°
3	40—42°	0,6326 „ 20°	1,36930 „ 20°
4	42—58°	0,6479 „ 15°	1,37581 „ 20°
5	58—65°	0,6705 „ 20°	1,38076 „ 20°
6	65—71°	0,6817 „ 20°	1,38284 „ 20°
7	71—75°	0,6888 „ 20°	1,38813 „ 20°
8	75—85°	0,7121 „ 20°	1,39511 „ 20°
9	85—95°	0,7281 „ 20°	1,40225 „ 20°
10	95—104°	0,7379 „ 20°	1,41141 „ 15°
11	104—128°	0,7543 „ 20°	1,42139 „ 15°

Nr.	Fraktion	Spez. Gewicht	Brechungsexponent
12	128—133 °	0,7623 „ 20 °	1,42539 „ 15 °
13	133—139 °	0,7734 „ 22 °	1,43521 „ 15 °
14	139—145 °	0,7902 „ 20 °	1,44215 „ 15 °
15	145—156 °	0,7958 „ 22 °	1,44345 „ 15 °
16	156—165 °	0,7986 „ 20 °	1,45886 „ 15 °
17	156—173 °	0,8069 „ 22 °	1,45236 „ 15 °
18	173—177 °	0,8121 „ 22 °	1,45846 „ 15 °
19	177—183 °	0,8187 „ 22 °	1,46085 „ 15 °
20	183—192 °	0,8289 „ 22 °	1,46641 „ 15 °
21	191—200 °	0,8457 „ 22 °	1,47379 „ 15 °
22	200—215 °	0,8540 „ 20 °	1,48063 „ 15 °
23	215—225 °	0,8685 „ 21 °	1,48981 „ 15 °
24	225—245 °	0,8854 „ 21 °	1,50014 „ 15 °
25	245—250 °	0,8997 „ 20 °	1,50840 „ 15 °

Aus diesen Fraktionen wurden die folgenden K.-W. nachgewiesen und isoliert, wobei mitunter eine erneute Fraktionierung nötig war.

Fraktion I. Siedep. ca. — 40 °.

Propan. Das Gas wurde durch siedendes Quecksilberacetat geleitet, um es von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu befreien. Darauf wurde es im Drehschmidtschen Apparat durch langsame Verbrennung über Quecksilber analysiert.

Angewandt Gas	6,6 ccm
Nach Verbrennung Kontraktion minus 6,6 ccm	13,4 „
„ Behandlung mit Kalilauge Kontraktion	19,05 „

Verbrauchter Sauerstoff 32,45 ccm.

1 ccm Gas entwickelt somit 2,89 ccm CO₂ und verbraucht 4,9 ccm O₂. Berechnet für C₃H₈: 1 ccm Gas verbraucht 5,0 ccm O₂.

Fraktion II. Siedep. — 2 ° bis + 4 °.

Butan. Das Gas wurde zuerst durch kalte, dann durch heiße wäßrige Quecksilberacetatlösung geleitet. Das zurückgebliebene Gas wurde wie oben über Quecksilber langsam verbrannt.

Angewandt Gas	5,5 ccm
Nach Verbrennung Kontraktion minus	5,5 ccm 12,6 „
„ Behandlung mit Kalilauge Kontraktion	22,0 „
	Verbraucher Sauerstoff 34,6 ccm.

Darnach verbrauchte 1 ccm Gas 6,54 ccm O₂ und entwickelte 4,15 CO₂. Berechnet für C₄H₁₀: 1 ccm Gas verbraucht 6,5 ccm O₂ und entwickelt 4,15 CO₂.

Butylen. Die Quecksilberacetatlösung wurde mit Kalilauge versetzt bis zur bleibenden Ausscheidung von Quecksilberoxyd. Dann wurde Kaliumbromidlösung hinzugefügt, der entstandene Niederschlag nach der Filtration mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt. Es entwickelte sich ein Gas, welches ebenso wie das vorhergehende analysiert wurde.

Angewandt Gas	7,2 ccm
Nach Verbrennung Kontraktion minus	7,2 ccm 14,8 „
„ Behandlung mit Kalilauge Kontraktion	27,7 „
	Verbraucher Sauerstoff 42,5 ccm.

1 ccm Gas verbraucht 5,9 ccm O₂ und entwickelt 3,85 ccm CO₂. Berechnet für C₄H₈: 1 ccm verbraucht 6,0 ccm O₂ und entwickelt 4,0 ccm CO₂. Hiernach ist also zweifellos Butylen vorhanden.

Fraktion III. Siedep. 35—40°.

Pentan. Diese Fraktion wurde zunächst mit kalter Quecksilberacetatlösung 5 Minuten lang tüchtig geschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde abgelassen und wiederum mit Quecksilberacetatlösung zugegeben. Darauf wurde die Fraktion in einem Kolben mit langem Rückflußkühler 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die leichte Schicht wurde abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet. Darauf wurde sie über der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium unter Zuhilfenahme des Wurtzschen Aufsatzes fraktioniert destilliert. Die Fraktion, welche bei 37—38° siedete, hatte das spez. Gewicht 0,6284 bei 15° und den Brechungsexponent $N_D^{15} = 1,36005$.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die mit jenen des Pentans übereinstimmten.

0,0680 g Substanz lieferten 0,2074 g CO₂ und 0,1018 g H₂O,

entsprechend 83,18 % C und 16,74 % H. Berechnet für C_5H_{12} :
83,33 % C und 16,67 % H.

Amylen. Die kalte Quecksilberacetatlösung wurde in gleicher Weise wie bei der vorigen Fraktion behandelt. Der daraus gewonnene getrocknete Kohlenwasserstoff siedete bei 37—38°, sein spez. Gewicht war 0,6651 bei 15°, der Brechungs-exponent $N_D^{15} = 1,38582$.

Daß hier Amylen vorliegt, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

0,1506 g Substanz ergaben 0,4730 g CO_2 und 0,1945 g H_2O ,
entsprechend 85,73 % C und 14,45 % H. Berechnet für C_5H_{10} :
85,17 % C und 14,29 % H.

Fraktion IV. Siedep. 65—71°.

(Hexan, Methylcyclopentan, Hexylen.)

Das spez. Gewicht betrug 0,6877 (15°), der Brechungs-
exponent $N_D^{15} = 1,38284$.

Die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde nach der Quecksilberacetatmethode bestimmt (S. 22).

100 ccm lieferten 94,00 ccm Destillat, die Apparatenkonstante
(S. 23) $\frac{1,6}{\quad}$ „ hinzuaddiert

ergibt 95,6 ccm gesättigte Kohlenwasserstoffe, das
sind 95,6 Vol.-%.

Der Rest von 4,4 Vol.-% sind die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da die Prüfung auf Acetylene negativ ausfiel.

Um festzustellen, ob die so erhaltene Fraktion wirklich frei ist von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wurde sie mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, wobei nur eine schwache Gelbfärbung eintrat ohne jegliche Volumänderung.

Alsdann wurde sie in der Kälte mit Nitriersäure geschüttelt, wobei auch keine Volumänderung eintrat. Diese Nitriersäure wurde in Wasser gegossen, wobei sich keine Nitrokörper zeigten. Somit ist kein Benzol in dieser Fraktion enthalten.

Die Fraktion wurde nun mit Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über flüssiger Kaliumnatrium-

legierung wiederholt destilliert. Die bei 70—71° siedende Fraktion hatte ein spez. Gewicht von 0,6841 bei 20°; der Brechungsexponent betrug $N_D^{15} = 1,38384$.

Das Methylcyclopentan, Siedep. 70—71, hat ein spez. Gewicht 0,7648 bei 0° und 0,7488 bei 20°; Brechungsvermögen $N_D = 1,4101$ bei 20°.

Das normale Hexan, Siedep. 70,5, hat ein spez. Gewicht von 0,6630 bei 17° und $N_D = 1,3780$.

Aus diesen Zahlen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß ein Gemenge von Hexan und Naphtenen vorliegt.

Dies geht auch aus der Elementaranalyse hervor.

0,0783 g Substanz lieferten 0,2412 g CO_2 und 0,1129 g H_2O ,

entsprechend C = 84,01% und H = 16,12%

für Hexan C = 83,72% „ H = 16,28%

Naphtene C = 85,71% „ H = 14,29%

Diese wie sämtliche folgenden Fraktionen, deren spez. Gewicht auf die Anwesenheit von Naphtenen schließen ließ, wurden zu deren exakten Nachweis über feinverteiltes Nickel bei 300° in einer Wasserstoffatmosphäre (s. S. 42) geleitet, nachdem festgestellt war, daß sie keine Formolitreaction gaben. Nach der Dehydrierung trat bei allen ausnahmslos die Formolitreaction ein, womit der Beweis für die Anwesenheit von Naphtenen gebracht war.

Hexylen. Aus der Quecksilberacetatlösung wurde nach der früher beschriebenen Weise Hexylen gewonnen. Die daraus erhaltene Fraktion vom Siedep. 69° hatte ein spez. Gewicht von 0,6866 bei 20° und einen Brechungsexponenten von $N_D^{20} = 1,39805$ und ist frei von cyclisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, da sie keine Formolitreaction gab.

Elementaranalyse: 0,07067 g Substanz ergaben 0,2215 g CO_2 und 0,0894 g H_2O , entsprechend 85,57% C und 14,17% H berechnet für C_6H_{12} : 85,71% C und 14,29% H.

Fraktion V. Siedep. 75—85°.
(Benzol, Hexanaphten und Cyclohexen.)
Spez. Gewicht 0,7121 bei 20°.

Sie wurde wie die vorhergehende Fraktion behandelt.
50 ccm lieferten nach der Behandlung mit Merkuriacetat
46,2 „ Destillat, die Apparatenkonstante
1,3 hinzuaddiert

gibt 47,5 ccm gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Also enthält die Fraktion 5 Volumenprocente ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Darauf wurde die Fraktion mit Schwefelsäure und Formaldehyd behandelt; es entstand kein Formolit. Dadurch ist der strenge Beweis geliefert, daß bei der Druckdestillation kein Benzol entstand.

Bei der Behandlung in der Kälte mit Nitriersäure wurden 1,6 Volumprocente gelöst.

Als diese Säure in Wasser gegossen wurde, schieden sich zwar ölige Nitrokörper aus. Aber diese waren weder Mononitrobenzol noch Dinitrobenzol, sondern wahrscheinlich Nitrokörper von alkylierten cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Die so behandelte Fraktion wurde gewaschen, getrocknet und wiederholt rektifiziert.

Der bei 79—81° übergehende Teil hatte ein spez. Gewicht von 0,7070 bei 20° und einen Brechungsexponenten $N_D^{20} = 1,39394$.

Elementaranalyse.

0,08119 Substanz ergaben 0,2514 g CO₂ und 0,1136 g H₂O.

Dies entspricht 84,54% C und 15,68% H.

Berechnet für

Naphtene: 85,71% C und 14,29% H

Hexan: 83,72% C „ 16,28% H

Heptan: 84,00% C „ 16,00% H.

Diese Zahlen zeigen einen Gehalt an Naphtenen an, die durch die angegebene Dehydrierung nachgewiesen wurden.

Aus der Quecksilberacetatlösung wurden ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche fraktioniert destilliert wurden.

Die Fraktion 80—82 hatte ein spez. Gewicht von 0,7212 bei 20° und einen Brechungsexponenten von $N_D^{20} = 1,40405$.

Schon ihr hohes spez. Gewicht weist auf cyclisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe hin, deren Anwesenheit auch durch einen starken Formolitniederschlag bestätigt wurde. Alkoholische Schwefelsäure (1:1) erzeugte eine Gelbfärbung, was auf die Gegenwart von Cyclohexen mit Wahrscheinlichkeit schließen läßt.

Fraktion VI. Siedep. 95—104 °

Das spez. Gewicht betrug 0,7220 bei 20 ° und der Brechungsexponent $N_D^{15} = 1,41141$.

Nach der Behandlung mit Quecksilberacetatlösung sank das spez. Gewicht auf 0,7200 bei 20 ° und der Brechungsexponent auf $N_D^{20} = 1,40526$.

Das hohe spez. Gewicht deutet auf Naphtene hin.

Daß hier Methylcyclohexan vorliegt, wurde dadurch bewiesen, daß ich Aluminium und Brom zusetzte und dadurch einen kristallinen Körper erhielt, der bei 276 ° schmolz und wahrscheinlich mit dem Pentabromtoluol identisch ist. Das aus dem synthetischen Methylcyclohexan gewonnene schmilzt bei 278 °.

Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffes:

0,0678 g Substanz lieferten 0,2109 g CO_2 und 0,0910 g H_2O ,
entsprechend 84,86 % C und 15,01 % H.

Berechnet für Heptan: 84,00 % C und 16,00 % H

„ „ Naphtene: 85,71 % C „ 14,29 % H.

Der aus der Quecksilberacetatlösung isolierte Kohlenwasserstoff wurde in zwei Fraktionen geteilt, deren physikalische Konstanten folgende waren:

a) Siedepunkt 95—100, spez. Gew. 0,7431 bei 20 °, $N_D^{20} = 1,41272$

b) „ 100—105, spez. Gew. 0,7502 bei 20 °, $N_D^{20} = 1,41780$

Beide hatten einen angenehmen, terpenartigen Geruch und färbten konzentrierte Schwefelsäure grüngelb. Formaldehyd erzeugte darin einen im ersten Augenblick schön karminroten Niederschlag, welcher sogleich karminviolett wurde und beim Neutralisieren mit Ammoniak sich gelb färbte.

Somit enthält diese Fraktion auch cyclisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Untersuchung der gesättigten Bestandteile der Druckdestillate von Welser Bitumen. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Fraktion Siedegrenzen	Den Siedegrenzen der angegebenen Fraktionen entsprechen folgende Kohlenwasserstoffe der				Spezifisches Gewicht der				Brechungsindizes		Elementaranalyse				Paraffine		
		Methanreihe		Naphtene		Fraktion		Paraffine	Naphtene	Fraktion	Paraffine	angew. Subst.	gef. CO ₂	gef. H ₂ O	% C	% H	% C	% H
		Name	Sd.	Name	Sd.	15°	20°											
III.	37—38°	Pentan	38°			0,6284				1,36005/15°	1,3570°	0,0680	0,2074	0,1018	83,18	16,74	83,33	16,67
IV.	70—71°	Hexan	70,5	Methylcyclopentan	70—71°		0,6841	0,6630/17°	0,7488/20°	1,38284/15°	1,3780°	0,0783	0,2412	0,1129	84,01	16,12	83,72	16,28
V.	79—81°			Cyclohexan	80,5		0,7070		0,743/20°	1,39394/20°		0,0812	0,2514	0,1136	84,54	15,68		
VI.	95—104°	Heptan	98	Heptanaphthen	101		0,7290	0,6800/20°	0,7624/17,5°	1,40621/20°	1,38843°	0,0678	0,2109	0,0910	84,86	15,01	84,00	16,00
VII.	115—120°			Oktanaphthen	119	0,7325	—		0,7694/0°	—		0,1347	0,4202	0,1818	85,07	15,10		
VIII.	120—126°	Oktan	125			0,7375	0,7321	0,7020/20		1,41170°	1,39433°	0,0939	0,2922	0,1273	84,27	15,19	84,21	15,79
IX.	126—133°					0,7443	0,7408			—		—	—	—	—	—	—	—
X.	133—137°			Nonanaphthen	135—136	0,7501	0,7472		0,7652/20°	1,41829°		0,0727	0,2271	0,0981	85,20	15,09		
XI.	137—142°					0,7481	0,7433			—		—	—	—	—	—	—	—
XII.	142—147°					0,7541	0,7505			1,41939°		—	—	—	—	—	—	—
XIII.	147—152°	Nonan	150	Isodekanaphthen	150—152	0,7581	0,7535	0,719/20°	0,8043/0°	—	1,4093°	0,1036	0,3224	0,1385	84,86	14,62	84,38	15,62
XIV.	152—158°					0,7627	0,7579			1,42329°		—	—	—	—	—	—	—
XV.	158—165°			α-Dekanaphthen	160—162	0,7679	0,7634		0,795/0°	1,42579°		0,1132	0,3525	0,1507	84,39	14,89		
XVI.	165—172°			β-Dekanaphthen	168—170	0,7754	0,7691		0,7929/20°	1,42959°		0,0963	0,3015	0,1263	85,38	14,67		
XVII.	172—177°	Dekan	173			0,7799	0,7758	0,730/20°		1,43380°		—	—	—	—	—	84,51	15,49
XVIII.	177—184°			Hendekanaphthen	179—181	0,7827	0,7780		0,8119/0°	—		0,0638	0,2626	0,1104	85,46	14,79		
XIX.	184—189°					0,7812	0,7784			1,43120°		—	—	—	—	—	—	—
XX.	189—194°					0,7852	0,7821			—		—	—	—	—	—	—	—
XXI.	194—200°	Undekan	195	Dodekanaphthen	197	0,7899	0,7872	0,774/—20°	0,7911/20°	1,43621°	1,4158°	0,1217	0,3812	0,1608	85,44	14,78	84,61	15,30
XXII.	200—215°	Dodekan	214	Tridekanaphthen		0,7999	0,7962	0,773/—12°	—	1,44093°	1,4200°	—	—	—	—	—	84,70	15,30
XXIII.	215—225°					0,8093	0,8059			1,44576°		—	—	—	—	—	—	—
XXIV.	225—243°	Tridekan	234	Tetradekanaphthen	240—241	0,8209	0,8166	0,775/—6°	0,8360/0°	1,44976°		0,1104	0,3470	0,1417	85,72	14,36	84,78	15,22
XXV.	243—249°	Tetradekan	252	Pentadekanaphthen	246—248	0,8337	0,8299	0,775/4°	0,8265/20°	1,45576°		0,1430	0,4486	0,1830	85,56	14,32	84,85	15,15

Aus den Fraktionen über 105° wurden die gesättigten Kohlenwasserstoffe folgendermaßen gewonnen:

Die einzelnen Fraktionen wurden mit Quecksilberacetatlösung gekocht. Dabei wurde etwas Essigsäure zugesetzt, um die Ausscheidung von Quecksilberoxyd zu verhindern. Die übrigbleibenden Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf abgetrieben und darauf mit Schwefelsäure und Formaldehyd so oft wiederholt behandelt, bis die einzelne Fraktion nach der Wasserdampfdestillation keine Formolitreaction mehr zeigte.

Dann wurden die einzelnen Fraktionen wieder destilliert, aber nur diejenigen Fraktionen aufgefangen, deren Siedepunkt mit demjenigen der ungereinigten zusammenfielen. Dadurch wurde erreicht, daß nicht auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche bei dieser Reinigung entstehen konnten, mit untersucht wurden. Die Fraktionierung wurde dann noch dreimal über Natrium mit 5 Kugelaufsatz wiederholt.

Bei allen Fraktionen wiesen das spez. Gewicht und der Brechungskoeffizient auf die Anwesenheit von Naphtenen hin. Zu deren exaktem Nachweis wurden die Fraktionen bei 300° im Wasserstoffstrom über Nickel geleitet, worauf die Kondensate ausnahmslos die Formolitreaction gaben. (Vgl. S. 42.)