

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls

Tausz, Jenő

Borna-Leipzig, 1911

II. Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von Paraffinen und
Naphtenen

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

Regenerieren lieferten sie reinsten Kohlenwasserstoff. Trimethylcyclohexen reagierte schon nicht mehr. Somit ist es gelungen, in den Merkurisalzen ein Mittel zu finden, welches die unter 100° siedenden, ungesättigten, aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe von den aromatischen einwandfrei trennt. Zuerst glaubte ich, daß die bei dieser Reaktion entstehende Säure durch Titrierung mit Laugen quantitativ bestimmbar wäre, somit auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Methode wäre auch für die Gasanalyse anwendbar gewesen. Jedoch waren die erhaltenen Resultate nicht zufriedenstellend. Eine Erklärung dafür wäre die, daß Merkurinitrat und -acetatlösung stark hydrolysiert sind und bei Quecksilberchlorid die Umsetzung unvollständig verläuft, da die Reaktion umkehrbar ist.

Bei diesen Additionen können zwei Reihen von Verbindungen entstehen, nämlich Äthanol und Ätherverbindungen. Doch untersuchte ich dies nicht, da ich nicht in das Arbeitsgebiet von Sand eingreifen wollte, der diese Salze von gasförmigen Olefinen rein darstellte. Wie die Abscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im einzelnen durchgeführt wird, ist auf S. 60 beschrieben.

II. Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von Paraffinen und Naphtenen.

Nachdem die Methoden zur Ausscheidung der reaktionsfähigsten Kohlenwasserstoffe, nämlich der ungesättigten aliphatischen und der di- und tetrahydrierten aromatischen Körper, im vorstehenden beschrieben sind, sollen im folgenden die Methoden zusammengestellt werden, welche die Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von den gesättigten aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen gestatten.

1. Brom.

Diese Methode kann nur vereinzelt angewendet werden, weil Brom auch auf andere Kohlenwasserstoffe einwirkt. Sie wurde

von Engler¹⁾ zur Identifizierung einzelner Kohlenwasserstoffe gebraucht (vgl. S. 13).

2. Schwefelsäure.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure als Sulfosäuren abzuscheiden, wurde von Müller und Warren de la Rue²⁾ angegeben.

Markownikoff³⁾ hatte bei seinen Untersuchungen des kaukasischen Erdöls auf aromatische Kohlenwasserstoffe nur diejenigen Kohlenwasserstoffe in den betreffenden Fraktionen gesucht, deren Siedepunkt mit dem mittleren Siedepunkt der Fraktion übereinstimmte. Doch waren die Fraktionen nicht eng genug als daß man bei der Beweglichkeit der CH_3 -Gruppen (vgl. S. 12) behaupten könnte, daß die nach der Regeneration erhaltenen Kohlenwasserstoffe in dem betreffenden Destillat schon vorhanden gewesen wären. Er hielt weder die Brommethode noch die Salpetersäuremethode für geeignet, weil durch diese Reagentien auch die Naphtenkohlenwasserstoffe angegriffen werden. Seine Arbeitsweise war folgende: Ehe die rohen Kohlenwasserstoffe destilliert wurden, bearbeitete er sie mit 2% Schwefelsäure und dann mit Laugen. Jedes Destillat wurde dreimal mit 10% rauchender Schwefelsäure unter längerem Umschütteln behandelt. Das mit der letzten Säure versetzte Öl wurde auf 50° erwärmt. Eine Verkohlung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd konnte nicht vermieden werden. Die gebrauchte Säure wurde mit viel Wasser verdünnt, um die ölige Schicht zu entfernen, die dabei entstand; dann wurde die Lösung zum Sieden gebracht und mit Kreide gesättigt. Der entstandene Gips wurde abfiltriert und die Lösung der Calciumsalze stark konzentriert. Die schwerlöslichen Calciumsalze wurden von den leichtlöslichen getrennt durch fraktionierte Kristallisation. Aus dieser wurden mittels Soda die Natriumsalze dargestellt und aus Alkohol auskristallisiert. Aus ihren Sulfosäuren erhielt er die Kohlenwasser-

¹⁾ Bock, Diss. Freiburg (Baden) 1880.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. 7, 300 (1873).

³⁾ Ann. Chim. Phys. (6) 2, 372 (1886); Lieb. Ann. 234, 89 (1886).

stoffe, wenn es sich um kleine Mengen handelte, dadurch, daß er die Sulfosäuren mit konzentrierter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180° erhitzte. Es mußte hierbei mit 150° und schwächerer Säure begonnen werden, da bei höherer Temperatur einige der Kohlenwasserstoffe verkohlen. Bei größeren Mengen Sulfosäuren wurden diese mit vier Teilen gelöschtem Kalk gemischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe wurden noch durch ihre Nitroprodukte identifiziert.

3. Salpetersäure. Nitrierung.

Meist werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Nitrokörper abgeschieden, wie von Müller und Warren de la Rue¹⁾ zuerst vorgeschlagen wurde. Die Art der Verwendung der Salpetersäure ergibt sich am besten aus einer Übersicht über die Einwirkung dieser Säure auf die einfachen Kohlenwasserstoffe. Diese Übersicht soll nun folgen:

Die Nitrierung wird fast bei jedem Kohlenwasserstoff anders ausgeführt. Das Mononitrobenzol²⁾ wird mit Nitriersäure dargestellt. Reine Salpetersäure führt das Benzol in Trinitrobenzol über. Die Zeitdauer ist sehr stark abhängig vom Wassergehalt der verwendeten Salpetersäure, wie dies Hollemann und B. R. de Bruyn³⁾ festgestellt haben. Es wurden zwei unvollständige Nitrierungen ausgeführt. Bei der einen dauerte die Reaktion 11 $\frac{1}{2}$ Stunden; bei der zweiten 2 Stunden.

HNO ₃ konz.	Zeit	Ausbeute
94,50%	11 $\frac{1}{2}$ Std.	67,1%
95,90%	2 „	73,2%

Ein Unterschied im Wassergehalt von 1,4% verursachte, daß die erste Nitrierung nach 11 $\frac{1}{2}$ Stunden noch nicht so vorgeschritten war wie die zweite in 2 Stunden. Interessant war, daß das Verhältnis, in dem die drei Isomeren entstanden, gleich war.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Mitscherlich, Ann. 88, 305 (1853).

³⁾ A. F. Hollemann, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern 1900, 71.

Toluol wurde von verschiedenen Forschern nitriert. Um das Mononitroprodukt in guter Ausbeute zu erhalten, haben Beilstein und Kuhlberg¹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem durch Anwendung verdünnter Säure die Oxydation und weitergehende Nitrierung vermieden wird. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,475 wurde tropfenweise in kalt gehaltenes Toluol gegossen.

Von der Arend²⁾ fand, daß sogar noch bei 60° das Produkt keine Dinitrokörper enthält.

Dinitrotoluole entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 auf Toluol oder Mononitrotoluol.

Trinitrotoluol entsteht beim Kochen von Toluol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.³⁾

Schulz und Flachsländer⁴⁾ fanden beim Studium der Intensität der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Benzol, Toluol und Äthylbenzol, daß die Stärke dieser Einwirkung vom Benzol zum Äthylbenzol merklich abnimmt. Auch verbesserten sie die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Nitrierungsmethode des Äthylbenzols zu Mononitroäthylbenzol. Sie verwendeten ein Säuregemisch von 82,5 g Salpetersäure (spez. Gewicht 1,456) und 107,6 g Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,842). Die Säure wurde langsam zugetropft (bei 100 g Äthylbenzol 3 Stunden lang), das Gemisch zuerst gekühlt, beim Aufhören der Reaktion zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbad auf ca. 135° erwärmt.

Propylbenzol liefert keine kristallinen Nitroprodukte.

Schulz und A. Perl⁵⁾ haben das Vorhandensein des n-Propylbenzols im Steinkohlenteer folgendermaßen nachgewiesen. Die aus Solventnaphta gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 153—157° wurde analog dem Äthylbenzol in ein Mononitroprodukt über-

¹⁾ Ann. 155, 1 (1870); 156, 206 (1870).

²⁾ Vesslagen Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam. Sitzung v. 26. 9. 1908 S. 208.

³⁾ Beilstein u. Kuhlberg Ann. 156, 206 (1870).

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem. 66, 153 (1902).

⁵⁾ Ber. 42, 3613 (1909).

geführt. Dieses zeigte jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und auch im Vakuum keinen konstanten Siedepunkt. Da die Trennung durch Fraktionierung der verschiedenen Nitroprodukte zu keinem Resultat führte, wurde der rote Nitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und aus dem erhaltenen Reduktionsprodukt nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf letzteres wurde ein Gemenge von Benzoylverbindungen erhalten, aus dem sie durch sorgfältige Kristallisation aus Alkohol 4 Benzoylverbindungen von den Schmelzpunkten 115, 124, 150 und 161° isolierten. Der bei 115° schmelzende Körper wurde als Benzoyl-p-Amino-n-Propylbenzol erkannt.

Propyltoluol liefert auch keinen kristallinen Nitrokörper.

Xylol gibt in der Kälte mit rauchender Salpetersäure Mono- und Dinitroxylol, in der Wärme nur Dinitroxylol. Trinitroxylol bildet sich in der Kälte durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

Durol liefert stets beim Nitrieren das Dinitroderivat. R. Willstätter und H. Kubli,¹⁾ die die Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt haben, konnten niemals die erste Stufe der Nitrierung erhalten.

Nicht nur mit Salpetersäure oder Nitriergemisch, sondern auch durch Benzoylnitrat, Acetyl-ortho-salpetersäure und Acetyl-nitrat können die Kohlenwasserstoffe nitriert werden. Auch Benzoylnitrat substituiert nicht den Kern beim Durol, sondern eine Methylgruppe; es entsteht l-Nitrodurol. Dieses von F. Francis²⁾ vorgeschlagene Nitrierungsmittel, das von ihm zuerst dargestellt wurde, liefert mit Benzol, Toluol und Xylol ohne Schwierigkeit ihre Mononitroderivate und mit Mesithylen bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel in theoretischer Ausbeute Mononitromesitylen.

Pentamethylbenzol liefert ebenfalls nach den üblichen Methoden keine Nitroverbindung. Nach seinem Verhalten gegen Benzoylnitrat, wobei nach Willstätter und H. Kubli³⁾ in

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 42, 4151 1909.

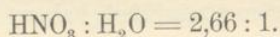
²⁾ Journ. chem. Soc. 89, 1 (1906); Ber. d. D. chem. Ges. 39, 3798 (1906).

³⁾ a. a. O.

glatter Reaktion gleiche Teile der im Kern und in der Methylgruppe nitrierten Kohlenwasserstoffe entstehen, stellt es sich zwischen Xylol und Durol. Während die Nitroderivate des Xylols vollkommen frei sind von aliphatisch nitrierten Isomeren, liefert Durol keine Spuren von kernnitrierten Produkten.

Beide Forscher stellten auch fest, daß Hexamethylbenzol mit 1 Molekül Nitrat eigentümlicherweise ein stickstoffreies Produkt, nämlich den Äther des Pentamethylbenzylalkohols liefert. Bei Anwendung von 2 Molekül Benzoylnitrat entsteht als Hauptprodukt eine aliphatisch dinitrierte Verbindung $C_6(CH_3)_4(CH_2NO_2)_2$.

Die Nitrierung mit Salpetersäure kann nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit Essigsäureanhydrid geregelt werden. Das letztere wird bei der Nitrierung nach der Methode von Orton¹⁾ angewendet. Bei Toluol verläuft die Reaktion so geregelt, daß sie auch quantitativ verfolgt werden konnte. Betrug die Menge der vorhandenen Salpetersäure 3—4 Moleküle auf 1 Molekül Toluol, so blieb die Ausbeute 17—18%. Dabei war das Verhältnis zwischen Salpetersäure und Wasser, das mittels der Säuren zugeführt wurde und bei der Reaktion entstanden ist,



Durch Zusatz von Acetanhydrid stieg die Ausbeute an Nitroverbindungen und wurde schließlich quantitativ. War das Verhältnis $HNO_3 : H_2O = 1,7 : 1$, so fand keine Einwirkung statt.

Wurde das Verhältnis der Salpetersäure zu Toluol $HNO_3 : C_7H_8 = 3,5 : 1$ auf $5,5 : 1$ erhöht, so ergaben sich 17—18% Nitrotoluol, selbst wenn der Quotient $HNO_3 : H_2O$ nur den niedrigen Wert $1,7 : 1$ besaß. Eine vollständige Nitrierung kann man auch bei verhältnismäßig wenig Salpetersäure noch erreichen, wenn die Gesamtmenge des vorhandenen Wassers gebunden wird. Quantitativ verläuft die Reaktion in diesem Falle, wenn auf 1 Molekül Toluol 1 Molekül Salpetersäure kommt. Eine Verminderung des Gehaltes an salpetriger Säure von 1,4 auf 0,04% scheint auf die Reaktion nur geringen Einfluß auszuüben.

Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid entsteht eine von

¹⁾ Proceed. Chem. Soc. 18, III (1902); Chem. Centr. 1902, 1325; Berl. Ber. 40, 370 (1907).

Pictet und Genequand¹⁾ gefundene wohl definierte Verbindung, die Acetyl-ortho-salpetersäure. Das gemischte Anhydrid von Essigsäure und Salpetersäure, d. h. das Acetylnitrat wurde zuerst von Pictet und Khotinsky²⁾ dargestellt und als Nitrierungsmittel empfohlen. Sie fanden, daß das Acetylnitrat dieselben Dienste leistet wie das Benzoylnitrat. Es bietet vor dem letzteren große Vorteile, die namentlich darauf beruhen, daß seine Bereitung eine bequemere ist, und daß man als Nebenprodukt bei der Nitrierung anstatt Benzoesäure die leichter entfernbare Essigsäure bekommt.

Nachdem die einzelnen Nitrierungsmethoden besprochen sind, sollen nun die Methoden folgen, die zur Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzt wurden.

Poni³⁾ hat bei der Untersuchung des rumänischen Erdöls die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf folgende Weise bestimmt. Er behandelte die Fraktionen nach dreimaliger Destillation mit Nitriersäure (1 : 2). Nach 4—5 stündiger Behandlung wurde die Einwirkung des Säuregemisches unterbrochen und die Reaktionsprodukte in Wasser gegossen. Die in der Fraktion 100—200° enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe des Öles von Colebasi betragen etwa 20%. Edeleanu,⁴⁾ der verschiedene rumänische Erdöle auch auf Benzol und ihre Homologen untersuchte, benutzte dazu sowohl die Nitrieremethode als auch die Regeneration der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfosäuren.

Im Karlsruher Institut wurden fast sämtliche bekannteren Erdöle,⁵⁾ besonders auf Pseudocumol und Mesithylen zuerst untersucht.

Durch Nitrieren der Fraktion 161—171° des pennsylvanischen Erdöls haben C. Engler und Bock⁶⁾ einen Nitrokörper er-

¹⁾ Ber. 35, 2526 (1902).

²⁾ Archives des Sc. phys. et nat. 15, 604 (1903); Ber. 40, 1163 (1907).

³⁾ Ann. Scient. Univ. Jassy mars, 1903.

⁴⁾ Le pétrole roumain, sa composition et ses propriétés physiques et techniques, Bucarest 1907.

⁵⁾ Pennsylvanische, Ber. 12, 2187 (1879), russisch-kaukasisches, galizisches italienisches, elsässisches, Ber. 18, 2234 (1885), hannoverisches, Chem. Industrie 5, 189 (1882).

⁶⁾ Bock, Diss., Freiburg 1880.

halten, der konstant bei 167° schmolz. Die Analyse zeigte, daß hier ein trinitriertes Cumol vorliegt. Doch stimmte der Schmelzpunkt mit keinem der bisher bekannten Trinitrocumole überein. Die Annahme, daß man es mit einer Mischung von zwei Nitrocumolen zu tun habe, wurde durch Nitrierung von künstlicher Mischung von Pseudocumol mit Mesithylen bestätigt. Eine Trennung der beiden zusammenkristallisierenden Trinitrocumole ließ sich übrigens dadurch erreichen, daß man dieselben mit einer unzureichenden Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erhitze, wobei das Trinitropseudocumol in Lösung ging, das Trinitromesithylen aber zurückblieb. Nach dieser Methode ließ sich aus dem, aus Erdöl enthaltenen Nitrogemisch sowohl das bei 232° schmelzende Trinitromesithylen als auch das bei 185° schmelzende Trinitropseudocumol isolieren.

Bei den folgenden Methoden werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Kristallverbindungen ausgeschieden.

4. Pikrinsäure.

Nach einer sicheren Methode lassen sich die hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrate abscheiden und identifizieren. Die Fraktionen werden mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich dann die Pikrate als Kristalle aus, die durch Filtrieren gesammelt werden können. Bei Mischungen von Kohlenwasserstoffen scheiden sich natürlich auch kaum trennbare Mischungen der Pikrate aus.

Um die Kohlenwasserstoffe, die diese Pikrate enthalten, zu isolieren, werden diese in Ammoniaklösung suspendiert, woraus sich die K.-W. als Ölschicht ausscheiden, welche mit Wasserdampf abgetrieben wird.

5. Triphenylmethan und Triphenylmethyl.

Zur Entfernung des Benzols kann Triphenylmethan benutzt werden. Die Fraktionen werden mit Triphenylmethan erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das Triphenylmethan mit Benzol

als Kristallbenzol aus. Doch wie meine Versuche zeigten, bleibt noch immer etwas Benzol zurück, das mittels der Formolitreaktion noch leicht nachweisbar ist. Somit ist die Trennung nicht quantitativ.

In dieser Hinsicht wäre das Triphenylmethyl, das auch mit Benzol auskristallisiert, geeigneter, weil es unter den gleichen Bedingungen seinen Benzolgehalt fester hält als das Triphenylmethan. N. Gomberg und L. H. Cone¹⁾ haben die entsprechenden Verbindungen von Toluol, Äthylbenzol und Xylole dargestellt. Ihre empirische Formel ist 2 Mol. $(C_6H_5)_3C$ + 1 Mol. Kohlenwasserstoff. Doch weiter verbindet sich Triphenylmethyl auch mit gesättigten Bestandteilen des Petroläthers aus pennsylvanischem Petroleum. Die aus diesen regenerierten Kohlenwasserstoffe addieren weder Jod noch Brom und entfärben nur in gewissem Betrage Kaliumpermanganat. Es können demnach weder Olefine noch Acetylene vorliegen.

Gomberg und Cone konnten diesen Kohlenwasserstoff nicht isolieren, und mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, die die Isolierung solcher flüchtigen Kohlenwasserstoffe in einer zur gründlichen Untersuchung hinreichenden Menge darbietet, und mit fernerer Rücksicht auf die unsichere komplexe Natur des Petroläthers lassen die Verfasser die Frage so lange offen, bis das Verhalten des Triphenylmethyls gegen gesättigte und ungesättigte aliphatische und cyclische Verbindungen eingehender studiert worden ist.

6. Formaldehyd und Methylal.

Die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Nastjukoff²⁾ geschieht mittels Formaldehyd und Schwefelsäure quantitativ unter Bildung amorpher³⁾ Kondensations-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 2529 (1901); **37**, 2034 (1904); **38**, 1333 (1905).

²⁾ Petroleum **1284**, 1339 (1909); J. ruß. phys.-chem. Ges. 1903, **35**, 824; 1904, **3**, 881.

³⁾ Neuerdings sind auch flüssige Formolite dargestellt worden von Nastjukoff und Maljarow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 1596 und Ref. in Z. f. angew. Chem. **24**, 1251 (1911).

produkte, Formolit genannt. Auch die di- und tetrahydroaromatischen Kohlenwasserstoffe geben diese Reaktion, weshalb sie zuerst entfernt werden müssen. Nastjukoff benutzte seine Methode zu qualoquantitativen Zwecken. E. Severin¹⁾ benutzte sie zur quantitativen Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylol. Von Herr²⁾ ist die Anwendung von Methylal statt Formaldehyd empfohlen worden wegen seiner öllösenden Eigenschaft. Seine Empfindlichkeit ist auch größer als die des Formaldehyds, denn 0,05% aromatische Substanz kann noch in einem Kohlenwasserstoffgemisch mit Methylal nachgewiesen werden.

7. Merkurierung.

Die Merkurierung von Kohlenwasserstoffen kann leicht mittels trockenem Quecksilberacetat bei 110° nach O. Dimroth³⁾ ausgeführt werden. Da Heptan und Cyclohexan unter denselben Bedingungen nicht angreifbar sind, wie meine Versuche zeigten, kann die Merkurierung dazu benutzt werden, um das schwer entfernbare Benzol zu beseitigen. Cyclohexan wird selbst bei 200° mit Quecksilberacetat im Bombenrohr nur in Spuren oxydiert. (Der Geruch läßt auf die Entstehung von Cyclohexanon schließen.)

III. Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den Naphtenen.

Diese Trennung ist schon von vielen Forschern angestrebt worden. Doch haben wir noch heute keine allgemeingültige Methode.

1. Halogene.

Wischin⁴⁾ studierte unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln die Einwirkung von Halogenen (Brom und Chlor) auf beide Gruppen. Doch reagieren sie beide gleichzeitig damit.

¹⁾ Chem.-Ztg. 840 (1910).

²⁾ Chem.-Ztg. 893 (1910).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2035, 3180 (1902).

⁴⁾ Privatmitteilung an Herrn Geheimerat Engler.