

**513. C. Engler: Die Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mässige Hitze.**

(Eingegangen am 27. November.)

Schon lange ist es bekannt, dass man die bei der Gewinnung des Leucht-Petroleums aus dem Rohöl verbleibenden Destillationsrückstände, welche ein Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe sind, auf Paraffin, Schmieröl etc. ohne Anwendung des Vacuums, oder — der gewöhnlichere Fall — ohne Unterstützung durch Wasserdampf nicht abdestilliren kann, wenn eine stärkere Zersetzung unter Bildung leichter flüchtiger Kohlenwasserstoffe vermieden werden soll. Auf der anderen Seite weiss man, dass schon seit Jahren in vielen Petroleum-Raffinerien schwere Oele des Rohpetroleums dadurch auf leichte Oele, die dann als Brennöl Mitverwerthung finden, verarbeitet werden, dass man deren Dämpfe an den Wandungen der Destillirapparate oder in anderer Weise etwas überhitzt, wobei sie in leichtere und schwerere Theile zerfallen. Die Producte, welche sich bei diesem Process abspalten, sind bis heute noch sehr wenig studirt, und ebensowenig weiss man von den inneren Vorgängen, die der Bildung derselben zu Grunde liegen. Es fehlt eben dafür bis jetzt auch die Basis, die Kenntniss der Bestandtheile der Schweröle des Rohpetroleums. Nennenswerthe Beobachtungen in dieser Richtung liegen, ausser denen von Krämer und Spilker, neuerdings von Zaloziecki sowie den Versuchen von Thorpe und Young über Zersetzung des Paraffins durch Druck und Wärme, kaum vor.

Da es keinem Zweifel unterliegt, dass wir in den Residuen der Petroleumdestillation ein complicirtes Gemisch der verschiedensten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe vor uns haben, müssen von vornherein verschiedene Möglichkeiten der Zersetzungsweise ins Auge gefasst werden. Es kann beispielsweise Spaltung in zwei oder mehr gleiche Spaltstücke eintreten, etwa wie beim Zerfall des Metastyrols in Styrol, des Dicyclopentadiëns in Cyclopentadiën etc. Es können aber auch langkettige Moleküle zerfallen: Paraffin-Kohlenwasserstoffe entweder in ungefähr gleich grosse oder verschieden grosse Sprengstücke paraffinischen und olefinischen Charakters, während langkettige Aethylene sich in leichtere Aethylenmoleküle — analog der Abspaltung z. B. von Aethylen aus Trimethyläthylen bei höherer Temperatur — und noch wasserstoffärmere Reste zerlegen können. Dabei wird der Gesamtverlauf der Reaction noch dadurch wesentlich complicirt, dass starke Wasserstoffwanderungen stattfinden, mit den abgespaltenen Aethylenen, Acetylenen etc. Polymerisationen und neue Gruppierungen eintreten, und dass die gebildeten Producte wieder neuen Spaltungsprocessen unterliegen können.

Die Lösung der Frage wird deshalb eine recht schwierige sein und noch weitere, sehr eingehende Studien und Untersuchungen erfordern. Die Versuche, über welche hier berichtet werden soll, befassen sich auch nur mit einem kleinen Theil der Gesamtfrage, der Untersuchung der Producte, welche sich bei der Siedetemperatur der schweren Mineralöle, oder wenig darüber, abspalten.

Als Anhaltspunkte für die Beurtheilung des möglichen Verlaufs dieses Processes können, ausser den schon sehr alten Versuchen von Vohl <sup>1)</sup>, in der Hauptsache nur noch diejenigen von Thorpe und Young <sup>2)</sup> über Zersetzung des Paraffins unter Druck durch Hitze und von F. Haber <sup>3)</sup> über pyrogene Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe herangezogen werden, deren Resultate insofern von einander abweichen, als die Erstgenannten — ohne allerdings dafür den exacten Beweis erbracht haben zu wollen — in der Hauptsache mehr zu gleich grossen, olefinischen und paraffinischen Spaltstücken kamen, während Haber nachwies, dass die primären Producte der pyrogenen Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe kleinere paraffinische und grössere olefinische Spaltstücke sind. Die verschiedenen Versuchsbedingungen können diesen Unterschied sehr wohl erklären.

Bei den folgenden Arbeiten wurden drei verschiedene Ausgangsmaterialien zu Grunde gelegt. Zunächst kommen die Zersetzungsöle, leichte und schwere, zur Untersuchung, welche beim blossen Kochen der hochsiedenden Petroleumöle entstehen, wobei insbesondere auch der grosse Unterschied in der Zusammensetzung der Destillate beim Destilliren im Vacuum-Apparat und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck constatirt wurde. Zweitens wurden die beim schwachen Ueberbitzen der Schweröle (Cracking-Process) gebildeten leichten Zersetzungsöle und endlich die bei der Ueberdruckdestillation schwerer Mineralöle erhaltenen leichten Oele untersucht.

Wie schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, bestehen die schwersiedenden Theile der Erdöle nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Olefinen und deren Polymerisationsproducten.

Die Zersetzung dieser Oele beginnt schon mit der Siedetemperatur der bei etwa 200° oder wenig darüber siedenden Theile. Dabei mögen wohl auch, wie Zaloziecki annimmt, Isomerisationen eintreten, in der Hauptsache aber besteht die Umsetzung, wie die Zersetzungsöle beweisen, in einem Spaltungsprocess, und zwar entstehen aus den an sich in Schwefelsäure fast völlig löslichen Residuen einerseits in Schwefelsäure unlösliche Paraffine und wahrscheinlich Cyclo-

<sup>1)</sup> Dingler Polyt. Journ. 177, 69.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 165, 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2691.

methylene (Naphtene etc.), andererseits in Schwefelsäure lösliche, also ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Letztere nehmen mit steigendem Siedepunkt der sich zersetzenden Schweröle zu.

Während aus den bei 200<sup>o</sup> und zunächst darüber siedenden Oelen nur grössere Spaltstücke gebildet werden, entstehen mit steigender Temperatur immer extremere Theile, und es bilden sich einerseits um so leichter flüchtige Spaltstücke, je höher die Siedetemperatur des sich zersetzenden Oels steigt; schon bei etwa 300<sup>o</sup> beginnt die Ausscheidung von Gasen.

Die flüchtigsten Spaltstücke bestehen vorwiegend aus Methan-Homologen, daneben treten aber von Anfang an auch schon Olefine und, wie es scheint, auch schon Polymethylene und Naphtene auf. Mit steigendem Siedepunkt nehmen die Olefine und die Naphtene zu. Da sich sonach die leichter flüchtigen Theile als die wasserstoffreicheren zeigen, ist es selbstredend, dass die schwerstflüchtigen Theile und insbesondere die letzten Residuen sehr wasserstoffarm und kohlenstoffreich sein müssen, was auch die Analyse bestätigt.

Die Abspaltung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus Olefinen hat nichts Auffälliges; denn ebenso gut wie Aethylen <sup>1)</sup> beim Erhitzen auf 400<sup>o</sup> neben schwererflüchtigen Polymerisationsproducten Methan und sogar Aethan, und das Trimethyläthylen neben Aethylen Methan bildet, können selbstverständlich aus höheren Olefinen auch längere Paraffinketten ausgeschieden werden.

Die Naphtene treten ebenfalls unter den Spaltungsproducten auf, und da sie schon in den leichtsiedenden Oelen vorkommen, so muss angenommen werden, dass sie erst aus den Spaltstücken secundär entstanden sind. Ihre Bildung dürfte wohl auf eine Polymerisation dissociirter Aethylene zurückzuführen sein. Diese Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Muthmaassung Haber's, dass auch die bei pyrogenen Processen gebildeten Kohlenwasserstoffgase cyclische Polymethylene enthalten.

Mit der Auffassung Zaloziecki's <sup>2)</sup> über die Aufspaltung der Naphtene durch Erhitzen auf 200—250<sup>o</sup> in zugeschmolzenen Röhren zu offenen ungesättigten Ketten kann ich mich dagegen nicht ganz einverstanden erklären. Abgesehen davon, dass das auf die Isomerisationsprocesse übertragene Berthelot'sche Princip der grössten Wärmewirkung mit Recht nicht mehr als einwandfrei gilt, erklärt sich meiner Ansicht nach die interessante Beobachtung Zaloziecki's von der Zunahme der durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe des Petroleums beim Erwärmen schon durch die oben erwähnten, bei ca. 200<sup>o</sup> beginnenden Spaltungsprocesse, wobei hoch-

<sup>1)</sup> Day, Americ. chem. Journ. 8, 153. Jahresber. f. Chem. 1886, 574.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1897, 622.

molekulare Olefine oder vorher polymerisirte Olefine, vielleicht auch Acetylene etc. in zwei, drei und noch mehr kleinere Theilmoleküle von Olefinen etc. zerfallen können. Genauere vergleichende Destillationsversuche vor und nach dem Erhitzen des Petroleums dürften übrigens diese Frage zur Entscheidung bringen lassen, denn eine Aufspaltung von Naphtenen in Olefine kann eine nennenswerthe Aenderung in der Siedetemperatur des Oeles durch Erhitzung nicht herbeiführen, während sich Spaltungsprocesse in der Erniedrigung der Siedetemperatur markiren müssen.

In den Zersetzungsölen finden sich auch kleine Mengen von Benzol und seinen Homologen. Deren Auftreten darf wohl auf Abspaltung und Polymerisation geringer Menge von Acetylenen zurückgeführt werden.

Endlich muss auch noch die Erklärung der Thatsache durch Thorpe und Young, dass bei  $41^{\circ}$  schmelzendes Paraffin sich in Folge seines hohen und complicirten Moleküls bei  $350-400^{\circ}$  im geschlossenen Rohr spalte, während ein z. B. bei  $250^{\circ}$  siedendes sich bei dieser seiner Siedetemperatur in Folge seines einfacheren Moleküls gar nicht zersetze, dahin ergänzt werden, dass auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sich zersetzen, wenn man sie in geschlossenem Rohr auf die Temperatur des destillirenden, sich zersetzenden, höhermolekularen Paraffins ( $350-400^{\circ}$ ) erhitzt.

#### Zersetzung hochsiedender Mineralöle bei der Destillation und durch Kochen am Rückflusskühler.

In Gemeinschaft mit L. Jezioranski.

Zu den folgenden Versuchen wurden die Rückstände verwendet, welche nach dem Abtreiben der bis  $200^{\circ}$  siedenden Theile eines galizischen Rohpetroleums zurückblieben. Unsere früheren Versuche <sup>1)</sup> haben gezeigt, dass solche Residuen in der Hauptsache aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, und Zaloziecki <sup>2)</sup> bestätigt neuerdings diesen Befund.

Unterwirft man die Rückstände der Destillation, so treten in die Augen fallende Unterschiede auf, je nachdem man unter Benutzung des Vacuums oder bei gewöhnlichem Luftdruck arbeitet. Bei der Vacuumdestillation werden die höher siedenden Destillate immer dickflüssiger, bis sie gegen Schluss bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht mehr fliessen, bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck dagegen bleiben die Destillate bis zum Schluss dünnflüssig, ja sie werden von einem bestimmten Punkt ab mit steigender Siedetemperatur wieder dünnflüssiger. Entsprechend steigen die spec. Gewichte der Fractionen mit Vacuum stetig von 0.8222 auf 0.9490, während die bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2501.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1897, 590.

Atmosphärendruck erhaltenen am Anfang 0.8214, am Ende aber nur 0.8868 betragen.

Eine grössere Partie (je 1 Liter) Rückstand wurde, da ein Vergleich nur nach der Menge der Fractionen möglich war, in je 9 Fractionen zu 80 ccm einmal mit, das andere mal ohne Vacuum überdestillirt. Zum Vergleich folgte eine Rectification sämmtlicher 18 Fractionen in kleinen Siedekölbchen. Die beobachteten Siedetemperaturen (Minderdruck 24–30 mm) zeigt die folgende Tabelle:

Fraction	Destillation		Rectific. d. 1. Destillate		Bis z. Siedebeginn	
	im Vac.- app.	bei gewöhnl. Druck	im Vac.- app.	bei gewöhnl. Druck	der 1. Destill. bei gew. Dr. gingen über	gew. Dr. gingen über
1	87–117 <sup>o</sup>	200–221 <sup>o</sup>	81–118 <sup>o</sup>	130–228 <sup>o</sup>	bis 200 <sup>o</sup>	50 pCt.
2	117–135	221–237	100–136	140–239	» 221	52 »
3	135–152	237–252	115–156	160–255	» 237	55 »
4	152–169	252–272	125–169	192–276	» 252	60 »
5	169–185	272–295	165–191	210–305	» 272	61 »
6	185–210	295–304	177–218	70–320	» 295	76 »
7	210–249	304–315	196–249	117–342	» 304	80 »
8	249–280	315–330	229–283	80–359	» (200)	25 »
9	280–312	330–340	272–313	82–389	» (200)	30 »

Dass die Rectification der aus einer Mischung herausdestillirten Einzelfractionen nie dieselben Siedezahlen ergiebt, wie die erste fractionirte Destillation ist selbstverständlich, indessen zeigen sich doch in den beiderseitigen Reihen so grosse und charakteristische Unterschiede, dass sich die stark zersetzende Wirkung der Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck daraus ohne Weiteres entnehmen lässt. Der Siedebeginn sinkt bei den zwei aufeinanderfolgenden Vacuumdestillationen im Höchsthall um 27<sup>o</sup>, bei den zwei Destillationen bei gewöhnlichem Druck bis über 200<sup>o</sup>, entsprechend steigen auch die höchsten Siedepunkte im ersteren Falle viel weniger, als im letzteren. Besonders lehrreich ist aber die letzte Reihe, welche zeigt, dass bei Rectification der bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Fractionen durchweg mehr, als die Hälfte derselben unterhalb der Temperatur übergeht, bei welcher sie bei der ersten Destillation zu sieden begannen. Fraction 8 und 9, die zuerst bei 315<sup>o</sup> und 330<sup>o</sup> überzugehen anfangen, beginnen schon bei 80<sup>o</sup> und 82<sup>o</sup> zu sieden und bilden 25 bzw. 30 pCt. leichte, unter 200<sup>o</sup> siedende Oele. Findet sonach bei den hochsiedenden Fractionen eine starke Absplitterung leichter Kohlenwasserstoffe statt, so darf daraus nicht geschlossen werden, dass nicht auch bei den niederen Fractionen erhebliche Zersetzungen eintreten. Wohl bilden sich keine so leichtflüchtigen Oele wie bei den höchsten Fractionen, weil letztere Reaction offenbar erst bei etwa 300<sup>o</sup> beginnt, dagegen finden offenbar auch bei niederen Temperaturen ganz erhebliche Verschiebungen unter den Molekülen statt, und grössere zerfallen schon in kleinere, niedriger siedende, so-

dass das Gesamtreaktionsbild etwa folgendes wird: schon von etwa 200° ab fangen die schweren Oele beim Kochen unter 1 Atm.-Druck an sich zu verschieben, relativ grosse Theilmoleküle oder secundär wieder polymerisirte Moleküle aus noch kleineren primären Spaltstücken zu bilden; doch dürften wohl die Polymerisationsvorgänge nach der Natur ihres Verlaufs erheblich hinter den Dissociationsvorgängen zurückbleiben, wofür insbesondere auch die beobachteten stärkeren Siedetemperaturverschiebungen nach unten sprechen. Mit steigender Temperatur werden diese Spaltstücke einerseits immer kleiner, während andererseits höhermolekulare Reste entstehen. Es reiht sich dann der pyrogene Process an, der zu Anfang noch Theilstücke mit mehreren Kohlenstoffatomen, kleinere Paraffine und grössere Aethylene nach Haber, später Aethylen und Sumpfgas abspaltet, bis bei noch höheren Temperaturen die Wasserstoff-Abspaltung beginnt, womit die Aethylengas-Entwickelung aufhört, während Methan und Wasserstoff noch gleichzeitig auftreten.

Auf Grund eines Versuches, bei welchem ein paraffinischer Kohlenwasserstoff vom Sdp. 255° ohne die geringste Veränderung 21 Mal in einer Schenkelnöhre hin und her destillirt werden konnte, sind Thorpe und Young geneigt anzunehmen, dass die Zersetzung eines hochschmelzenden Paraffins bei ihrer Druckdestillation lediglich auf dessen complicirtere Zusammensetzung zurückzuführen sei. Nach obigen Resultaten scheint diese Ansicht nicht für alle Kohlenwasserstoffe zuzutreffen, vielmehr die Temperatur zum mindesten eine ebenso wesentliche Rolle zu spielen. Wenn man die Erdölfractionen 200–250° und 250–300° in einer zweiseitigen Glasröhre derart überdestillirt, dass man den leeren Schenkel auf 200° bzw. 250° hält und damit für den nöthigen Druck sorgt, wodurch die Destillationstemperatur sich auf 350–400° steigert, so erhält man nach mehrmaligem Uebertreiben ein Destillat, welches ganz erhebliche Mengen leichterer Kohlenwasserstoffe enthält. Die z. B. bei 250° siedenden Kohlenwasserstoffe zerfallen eben noch nicht so stark bei ihrer Siedetemperatur wie bei 350–400°, einer Temperatur, die das hochschmelzende Paraffin bei seiner Destillation im Druckrohr eo ipso erreicht. Dass aber trotzdem die Zersetzung auch mit der Grösse und Complication der Kohlenwasserstoffmoleküle zunimmt, ist ohne Weiteres zuzugeben.

Zur Darstellung und Untersuchung etwas grösserer Mengen von Zersetzungsölen wurden grössere Parthien schwersiedendes Erdöl aus Java (Siedebeginn gegen 400°) mehrere Tage am aufrechten Kühler gekocht, die Zersetzungsproducte abdestillirt, der Rest weitergekocht etc. Die sämtlichen leichten Destillate, die indessen nur einige Procent des Rohöles ausmachten und deren spec. Gewichte 0.860–0.890. selten weniger betragen, wurden vereinigt (1). Ebenso wurde durch mehrtägiges Erhitzen desselben Rohöles in zugeschmolzenen Röhren

auf ca. 400° und Abtreiben der leichten Theile eine kleine Menge Zersetzungsöle (II) zugestellt. Eine Prüfung von je 100 ccm beider durch Destillation ergab Folgendes:

	Siedebeginn	bis 100°	100—125°	125—150°	150—175°	175—200°
I.	70°	5.9	5.8	7.5	7.6	9.4
II.	70°	5.7	6.2	9.8	12.4	11.6
	200—225°	225	250°	250—275°	275—300°	über 300°
I.	12.7		13.7	14.6	8.8	14 ccm
II.	14.2		17.8	12.7	4.6	5 ccm

10 ccm der Zersetzungsöle (I) mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure, die mit ganz wenig rauchender Säure versetzt war, geschüttelt, ergab bei verschiedenen Proben 40—43 ccm durch Schwefelsäure lösbar, also in der Hauptsache ungesättigte Kohlenwasserstoffe, der Rest, also 57—60 pCt., besteht aus Paraffinen und geringen Mengen Naphtenen. Die durch directe Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck aus galizischen Residuen erhaltenen leichten Destillate ergaben ein ähnliches Resultat: 41 pCt. ungesättigte, 59 pCt. gesättigte Kohlenwasserstoffe. Ferner ergab die Prüfung sämmtlicher Einzelfractionen mit Schwefelsäure, dass ihr Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigender Siedetemperatur der Fractionen zunimmt, von 23 auf 48 pCt., während der Gehalt an gesättigten von 77 auf 52 pCt. sinkt. Durch die im folgenden Abschnitte mitgetheilten Resultate wird die Zunahme des Gehalts der Zersetzungsöle an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigender Siedetemperatur bestätigt. Dort finden sich auch Angaben über die einzelnen Kohlenwasserstoffe, die in den Oelen enthalten sind. Wenn man sich erinnert, dass die Residuen des galizischen Erdöls der elementaren Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$  entsprechen, und wenn man ferner berücksichtigt, dass in den Destillaten erhebliche Mengen paraffinischer Kohlenwasserstoffe auftreten, so liegt auf der Hand, dass die nach dem weiter oben erwähnten Abtreiben von 9 Fractionen nur etwa den vierten Theil betragenden Residuen relativ wasserstoffarm geworden sein müssen. Es zeigte sich, dass sich sogar etwas kohlige Substanz abgeschieden hatte, deren Menge bei der Destillation im Vacuum 3.8, bei gewöhnlichem Druck 6.9 pCt. betrug. Die von der Kohle befreiten Rückstände zeigten folgende Zusammensetzung:

	im Vacuum	bei gew. Druck
C	88.17	88.17
H	11.19	10.52

In diesen Residuen müssen sonach, da sie sehr hochmolekularen Charakters sind, noch erheblich wasserstoffärmere Reihen, als die Benzolhomologen vertreten sein, wobei an die Versuche von Prunier und Varenne <sup>1)</sup> erinnert sein mag, welche aus Petroleumrückständen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 1006.

Substanzen isolirt haben, die den allgemeinen Formeln  $nC_7H$  bis  $nC_9H$  entsprechen.

### Untersuchung der Zersetzungsöle vom sogenannten Cracking-Process.

In Gemeinschaft mit H. Grüning.

Durch den sogenannten Cracking-Process werden schwere, meist über  $300^{\circ}$  siedende Mineralöle dadurch theilweise in leichtere, für Brennpetroleum verwendbare Oele übergeführt, dass man sie einer mässigen Ueberhitzung aussetzt. Treibt man letztere zu weit, so findet starke Vergasung statt (Oelgas), und es bilden sich erhebliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit sonstigen theerigen Nebenproducten. Die Ueberhitzung beim Cracking-Process geschieht deshalb in Verbindung mit der Destillation des rohen Erdöls meist nur dadurch, dass man die Oeldämpfe mit den oberen heissen Kesselwandungen in Berührung bringt, seltener indem man sie durch besonders erhitzte Apparatheile leitet.

Von einer Fabrik, welche galizische Roherdöle verarbeitet, wurde mir ein grosses Quantum besonders für diesen Zweck aufgefangener Cracking-Oele freundlichst zur Verfügung gestellt. Den unter  $200^{\circ}$  siedenden Theil dieser Oele haben wir einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das rohe Cracking-Oel zeigte bei  $15^{\circ}$  ein spezifisches Gewicht von 0.8769 und war ziemlich dünnflüssig, von gelbbrauner Farbe und durchsichtig. Die fractionirte Destillation mit 100 ccm Oel in dem für Petroleum üblichen Siedekölbchen ergab als Mittel zweier nur wenig von einander abweichender Versuche:

Beginn des Siedens	bis $125^{\circ}$	$125-200^{\circ}$	$200-250^{\circ}$	$250-300^{\circ}$	$300-350^{\circ}$	Rest
$57^{\circ}$	1.90	0.80	8.05	30.20	40.35	18.70 Vol.Proc.

Zur Gewinnung einiger Liter unter  $200^{\circ}$  siedender Theile wurde eine grosse Quantität dieses Oeles abgetrieben.

Nachweis der Olefine. Derselbe geschah nach zwei Methoden: 1. durch Absorption mit Schwefelsäure in Verbindung mit Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure, und 2. nach der Bromirungsmethode<sup>1)</sup>.

Die Behandlung mit Schwefelsäure erfolgte in Rücksicht auf den Umstand, dass gewisse Acetylene durch gewöhnliche englische Schwefelsäure nur träg gelöst werden, sowie auch, dass immer geringe Mengen Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wurden, was mit Bildung von Wasser und also Verdünnung verbunden sein muss, nicht nur mit englischer Schwefelsäure, sondern darauf auch noch mit einer Säure, die  $2\frac{1}{2}$  pCt. Anhydrid enthielt. Bei jedesmaligem Ausschütteln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2366.



kam auf 1 Vol. Oel 3 Vol. Schwefelsäure zur Anwendung. Von 100 Theilen der einzelnen Fractionen, deren Eintheilung aus später sich ergebenden Gründen erfolgte, wurden die folgenden Vol.-Procente absorbiert (zweite Reihe inclusive der ersten):

Fraction	bis 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—200°
mit conc. Schwefelsäure	11	14	15	16.5	21.5
mit 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> -procentiger rauchender Schwefelsäure	12.5	16.5	17	21.5	26.5

Um die Paraffine möglichst vollständig zu isoliren, also auch die Naphtene und Benzole nach Möglichkeit zu extrahiren, erfolgte noch eine zweimalige Behandlung mit 5-procentiger rauchender Schwefelsäure. Die folgende Zusammenstellung enthält die Volumprocente, welche, inclusive der früher absorbirten, aufgenommen wurden. Der Einfachheit halber sind die Analysen-Resultate in der gleichen Tabelle mit aufgeführt.

	bis 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—200°
mit 5-proc. rauch. Schwefelsäure	17.50	18.50	23.00	27.50	38.50
vor Behandl. mit	C 85.02	85.42	85.77	85.81	86.16
	H 15.15	14.61	14.11	14.14	13.54
nach » » »	C 84.44	85.03	85.25	85.12	84.95
	H 15.69	15.42	15.18	14.88	14.87

Vorstehende Resultate ergeben zunächst, dass die relative Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt der leichten Crackingöle erheblich zunimmt, dann aber auch, dass es, wie die Analysen zeigen, sehr wohl gelingt, einen grossen Theil der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure herauszunehmen, dass aber auch nach zweimaliger Behandlung mit dem dreifachen Volumen 5-proc. rauch. Säure noch keine reinen Paraffine (Hexan C 83.72, H 16.28; Dekan C 84.51, H 15.49) resultiren. Die restirenden wasserstoffärmeren Verbindungen sind, wie weiter unten noch gezeigt wird, die Naphtene.

Die Olefine wurden auch noch nach der Bromirungsmethode festgestellt. Dabei wurden grössere Mengen der betreffenden Portionen mit absolutem Aether verdünnt und unter starker Abkühlung solange vorsichtig mit Brom versetzt, als dieses noch rasch entfärbt und ohne Bromwasserstoffabspaltung aufgenommen wurde. Durch Umrechnung des verbrauchten Broms auf die dem Siedepunkt der betreffenden Fractionen entsprechenden Olefine erhält man die ungefähre relative Menge der letzteren.

Fraction	unter 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—185°
angewandt g	175	291	301	308	319
verbrauchtes Brom, »	36	60	73.2	92.4	108
entsprechend pCt.	10.8	12.7	17.0	23.6	29.1
	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen	Dekylen
		od. 14.5	od. 19.1		
		Octylen	Nonylen		

Die Analyse der nach früher beschriebener Methode isolirten Bromide führt nur zu annähernd richtigen Resultaten, was wohl daher kommt, dass die Trennung der Bromide unter sich und von kleinen Resten von Kohlenwasserstoffen bei den immerhin nur geringen vorliegenden Mengen nur schwer gelingt; bei den höher siedenden scheidet sich auch leicht etwas Bromwasserstoff ab.

Verglichen mit den Olefin-Mengen, die mittels Schwefelsäure mit  $2\frac{1}{2}$  pCt.  $\text{SO}_3$  gefunden wurden, fielen die Bestimmungen mit Brom theils etwas niedriger, theils etwas höher aus. Da beide Methoden an naturgemässen Ungenauigkeiten leiden, so können sie überhaupt nicht völlig übereinstimmen. Auch beziehen sich im ersten Fall die Zahlen auf Volumprocente, im letzteren auf Gewichtprocente, ein Fehler, der übrigens in Anbetracht der einander nahestehenden spec. Gewichte der in Frage kommenden Fractiontheile nicht erheblich sein kann.

Jedenfalls zeigen die Resultate die Zunahme des Olefingehaltes mit steigender Siedetemperatur der Crackingöle, sowie auch, dass die Schwefelsäure-Methode, trotz der ihr anhaftenden, insbesondere durch Polymerisation bedingten Fehler, für annähernde Bestimmung der Olefine in Mineralölen sehr wohl genügt.

Aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe konnten schon in dem rohen Destillat mittels der Gustavson'schen Reaction nachgewiesen werden. Doch wurde mit entsprechenden eingengten Fractionen des Oeles auch noch der Nachweis für einzelne Benzole geführt.

Benzol wurde constatirt in der Fraction 77—85° durch Nitriren, wobei Geruch nach Nitrobenzol auftrat, alsdann Reduction zu Anilin und die Chlorkalkprobe. Auch bei 89° schmelzendes *m*-Dinitrobenzol wurde isolirt.

Toluol konnte durch kaltes Nitriren der Fraction 107—114° als 1.2.4-Dinitrotoluol nachgewiesen werden; Metaxylyl in Fraction 134—146° als 2.4.6-Trinitro-Metaxylyl, daneben wahrscheinlich auch etwas Orthoxylyl. Mesitylen und Pseudocumol wurden in Fraction 160—185° als charakteristisches Mischproduct<sup>1)</sup> der beiderseitigen Trinitroderivate constatirt. Vom Mesitylen allein konnte nur ein Trinitroproduct vom Schmp. 227° (statt 231°) erhalten werden.

Der Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe gelang leicht in den beim Nachweis der Benzole abfallenden Zwischenfractionen. In den entsprechend eingengten Fractionen wurden die Aethylene etc. an Brom gebunden und dann die nicht angegriffenen Oele mit Wasserdampf übergetrieben bis zum beginnenden Untersinken des Destillats

<sup>1)</sup> Engler, diese Berichte 18, 2234.

im Wasser. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, alsdann mit concentrirter, darauf mit 5-procentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und schliesslich die Benzole noch vollständig durch Behandlung mit Nitrirsäure, dann mit Zinn und Salzsäure, Waschen mit Salzsäure, Soda und Wasser beseitigt, sodass nur noch Paraffine und vielleicht Naphtene vorhanden sein konnten. Daraus wurde durch wiederholte Rectification isolirt:

	Hexan, 68—71 <sup>0</sup>	Heptan, 95—101 <sup>0</sup>	Octan, 124—126 <sup>0</sup>
C	84.01 83.85	84.98 84.48	85.00 84.80
H	15.98 16.04	15.21 15.45	15.28 15.44
	Nonan, 150—152 <sup>0</sup>	Dekan, 173—175 <sup>0</sup>	
C	85.27 85.15	85.47 84.95	
H	15.03 15.22	15.82 15.29	

Verglichen mit den für Hexan (Normalsdp. 69<sup>0</sup> mit C 83.72, H 16.28) bis Dekan (Sdp. 173<sup>0</sup> mit C 84.51, H 15.49) berechneten Werthen, ergibt sich trotz Behandlung mit rauchender Schwefelsäure etc. noch eine Beimischung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe, die theilweise nicht unerheblich ist und ebenso wie bei den früheren Versuchen wohl nur auf die Anwesenheit von Naphtenen zurückzuführen ist.

Um für den Nachweis der Naphtene noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die Oele, wie oben beschrieben, nach dem Vorgange Heusler's bei anderen Oelen, von Olefinen und Benzolkohlenwasserstoffen befreit und, nachdem noch durch Natrium die letzten Spuren Brom entfernt waren, auf die Siedepunkte der einzelnen Naphtene durch wiederholte Rectification eingeengt. Die Einzelfractionen zeigten folgende Zusammensetzungen:

	78—80 <sup>0</sup>	100—102 <sup>0</sup>	117—121 <sup>0</sup>	134—137 <sup>0</sup>
	Hexanaphten	Hepta-	Octo-	Nono-
C	84.81—84.7	84.97—84.59	85.02—84.79	85.12—85.10
H	15.58—15.24	15.49—15.16	15.17—15.24	15.50—15.24
		160—162 <sup>0</sup>	180—182 <sup>0</sup>	
		Deka-	Undeka-Naphten	
C		85.72—85.27	85.06	
H		15.45—14.62	15.45.	

Die Naphtene verlangen C = 85.72, H = 14.28. Wenn deshalb auch die meisten Fractionen immer noch, einzelne sogar erhebliche Mengen, Paraffine zu enthalten scheinen, was ja in Anbetracht der Unmöglichkeit vollständiger Abscheidung durch Destillation nicht anders erwartet werden kann, so darf doch auf Grund der hohen Kohlenstoff- und niedrigen Wasserstoff-Zahlen (Hexan, Sdp. 69<sup>0</sup>, würde beispielsweise 83.72 C, 16.28 H verlangen, Nonan, Sdp. 150—152<sup>0</sup>, 84.37 C, 15.63 H) die Anwesenheit der Naphtene als erwiesen angesehen werden.

Bestätigt wird dieses Resultat durch das spec. Gewicht im Verhältniss zum Lichtbrechungsvermögen der einzelnen Fractionen jeweils vor Entziehung und nach Entziehung der Olefine, der Benzole und der Naphtene, worüber eingehende Einzelbestimmungen ausgeführt worden sind (siehe Grüning, Inauguraldissertation, Freiburg i./Schweiz).

Auch im Cracking-Process bilden sich also, neben vorwiegend Paraffinen und Aethylenen, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe.

Die Zersetzungsöle der Destillation schwerer Mineralöle unter Ueberdruck.

In Gemeinschaft mit C. Schneider.

Als Producte der Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe verdienen die Destillate, welche nach dem Krey'schen Patentverfahren (D. R.-P. 37728) erhalten werden, besondere Beachtung. Sowohl aus den hochsiedenden Petroleumölen, als auch aus den schweren Braunkohlenölen, wie Paraffinöl etc., lassen sich durch Destillation unter Ueberdruck, analog dem Verfahren von Thorpe und Young, leichte Oele gewinnen, die als Brennöle verwerthbar sind. Das uns von Hrn. Dr. Krey freundlichst zur Verfügung gestellte Oel war aus schweren Braunkohlenölen durch Druckdestillation bei einem Druck bis zu ca. 6 Atmosphären gewonnen und hat, je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wurde, Ausbeuten von 30—60 pCt. des Rohmaterials ergeben.

Dieses Druckdestillat bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von röthlich brauner Farbe mit schwacher Fluorescenz und von unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 0.8301. Elementarzusammensetzung: C 84.67 und 84.83, H 13.93 und 14.30, S 0.80 pCt. Siedetemperatur:

unter 100°	100/120°	120/140°	140/160°	160/180°	180/200°	200/220°
4.0	4.5	5.0	6.7	7.6	9.0	9.5
	220/240°	240/260°	260/280°	280/300°	über 300°	
	11.5	12.6	12.8	8.6	8.0 Vol.-Proc.	

Von Paraffinen wurden nur die normalen isolirt; wahrscheinlich sind aber auch secundäre und tertiäre vorhanden. Aus den einzelnen, mit Hilfe von Dephlegmatoren eingeengten Hauptfractionen wurden die Olefine an Brom gebunden, dann die nicht bromirten Theile abdestillirt, mit rauchender Schwefelsäure behufs möglicher Beseitigung von Naphtenen behandelt, und schliesslich wiederholt auf bestimmte Siedepunkte fractionirt. So konnten constatirt werden:

Pentan, Sdp. 37—39°, spec. Gewicht 0.6251 (20°). Gef. C 83.50, H 16.61. Ber. C 83.33, H 16.67.  $d = 2.51$  (ber. 2.49).

Hexan, Sdp. 68—69°, spec. Gewicht 0.6670. Gef. C 83.55, H 16.12. Ber. C 83.72, H 16.28.  $d = 2.94$  (ber. 2.98).

Heptan, Sdp. 97.5—98.5<sup>o</sup>, spec. Gewicht 0.6924. Gef. C 83.91, H 15.85. Ber. C 84.00, H 16.00.  $d = 3.44$  (ber. 3.47).

Octan, Sdp. 124—125<sup>o</sup>, spec. Gewicht 0.7124. Gef. C 84.20, H 15.58. Ber. C 84.21, H 15.79.  $d = 3.90$  (ber. 3.95).

Nonan, Sdp. 148.5—149.5<sup>o</sup>, spec. Gewicht 0.7296. Gef. C 84.25, H 15.39. Ber. C 84.32, H 15.68.  $d = 4.55$  (ber. 4.43).

Der Nachweis der Olefine wurde mit Schwefelsäure und mit Brom im Wesentlichen nach früher beschriebener Methode geführt. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure entzieht dem rohen Druckdestillat 34—35 Vol.-Proc.; dasselbe besteht sonach aus ungefähr  $\frac{2}{3}$  Vol. gesättigten, und  $\frac{1}{3}$  Vol. ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In einzelnen Fractionen wurde gefunden:

Fraction 35—40 <sup>o</sup> :	8.25 g	verbrauchten	8.13 g	Brom,	entspr.	44 pCt.	Amylen.
» 67—70 <sup>o</sup> :	11.52 »	»	9.61 »	»	»	41 »	Hexylen.
» 96—99 <sup>o</sup> :	13.82 »	»	9.80 »	»	»	43 »	Heptylen.

Die Anwesenheit der Naphtene darf auf Grund der Veränderungen des specifischen Gewichts und des Lichtbrechungsvermögens der einzelnen Fractionen des Oeles vor und nach Behandlung mit concentrirter und dann mit rauchender Schwefelsäure als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden<sup>1)</sup>.

Von Benzolkohlenwasserstoffen konnten in Fraction 75—90<sup>o</sup> das Benzol als Nitrobenzol und durch die Fuchsinreaction, das Mesitylen und Pseudocumol in der Fraction 160—180<sup>o</sup> in Form des charakteristischen Trinitro-Gemisches vom Schmp. 166—167<sup>o</sup> nachgewiesen werden. Durch Umkrystallisiren aus Benzol liess sich das Gemisch in Trinitromesitylen (Schmp. 232<sup>o</sup>) und Trinitropseudocumol (Schmp. 185<sup>o</sup>) trennen.

Auch in dem Zersetzungsprocess der Destillation schwerer Braunkohlenöle unter Ueberdruck muss, nach den erhaltenen Resultaten, die Bildung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus wasserstoffärmeren angenommen werden.

Chemisches Laboratorium Karlsruhe.

<sup>1)</sup> Näheres siehe C. Schneider's Inauguraldissertation, Giessen.