

Zur Analyse von Gemischen aus aliphatischen und cykloaliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Prof. Dr. Ebert.

I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.

Es wird über einen Teil der in Karlsruhe von Dr. v. Weber und Dr. v. Kutepow ausgeführten Arbeiten berichtet. Für diese Arbeiten war u. a. der Gesichtspunkt maßgebend, solche Methoden zu entwickeln, die experimentell einfach genug sind, um in jedem Laboratorium gehandhabt werden zu können.

I. Ausgehend von dem Ziel, die Grundlage der Anilinpunkts-(A. P.-) Methode zu verbessern, wurden die Mischungskurven von 8 Aliphaten, 6 Cycloaliphaten und 4 Olefinen mit Anilin untersucht, im Temperaturbereich von 0° C bis zur krit. Mischungstemperatur (K. M. T.). Im einzelnen handelt es sich um:

- a) Aliphaten: n-Pentan, -Hexan, -Heptan, -Octan, -Nonan, -Dekan, i-Pentan, i-Octan (2, 2,4-Trimethylpentan).
- b) Cycloaliphaten: Cyclohexan, Methylcyclohexan, Methylcyclopentan, Dimethylcyclohexan (zwei Grenzfractionen), p-Methan.
- c) Olefine: Amylen, Hexylen, Heptylen, Octylen.

Über den mehr analytischen Zweck hinaus bestand die Absicht, damit an einer größeren Gruppe wichtiger Stoffe einen umfassend qualitativen Überblick über die Mischbarkeitsverhältnisse gegenüber einer Bezugssubstanz zu erhalten. Schließlich sollte auch ein Urteil darüber gewonnen werden, ob die Mischbarkeitsunterschiede einzelner Stoffe groß genug seien, um darauf eine präparative Trennung zu gründen, für die ja in anderen Fällen schon Vorbilder in technischem Maßstab (z. B. das Edeleanu-Verfahren) oder im Laboratorium (Verteilungssäule nach E. Jantzen) vorliegen.

Als Ergebnisse über die Lage der K. M. T. können hervorgehoben werden:

1. Die K. M. T. zeigt bei n-Paraffinen von C₆ ab ein regelmäßiges Ansteigen mit dem Molgewicht: C₅ = 70.2; C₆ = 67.5; C₇ = 69.6; C₈ = 71.2; C₉ = 74.4; C₁₀ = 77.0.
2. Verzweigung von Paraffinen hat sehr merkliche Erhöhung des K. M. T. zur Folge: n-C₅ = 70.2; i-C₅ = 77.4; n-C₈ = 71.2; i-C₈ = 79.2.
3. Auch bei Naphthenen ist sehr bedeutender Einfluß von CH₃-Gruppen festzustellen: C₆ = 30; H₃C—C₆ = 41.

Über den Verlauf der gesamten Kurven zwischen 0° und der K. M. T. ist zu sagen:

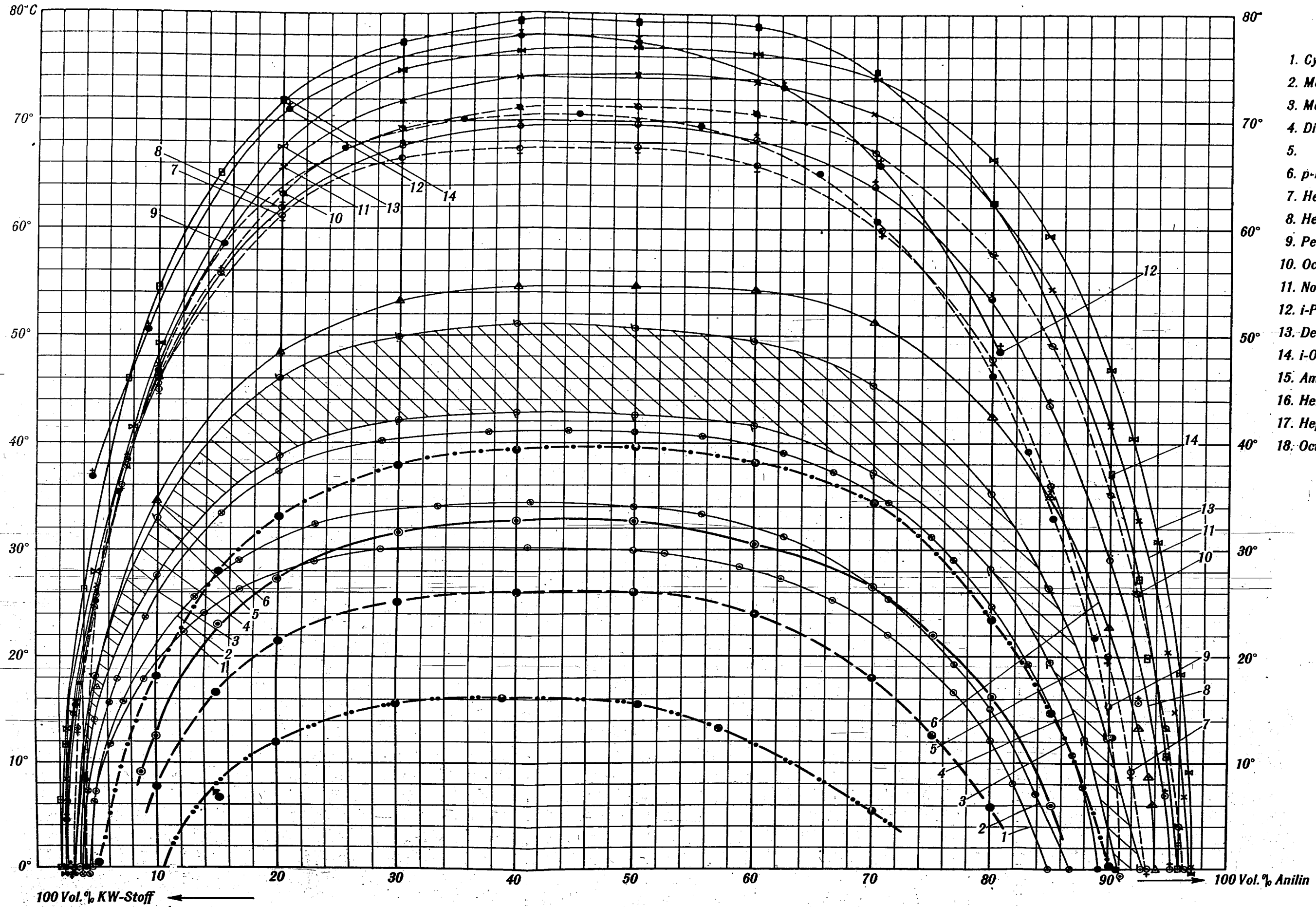
1. Alle Kurven laufen merklich unsymmetrisch; auf der KW-Seite nähern sie sich sehr stark. Auf der Anilin-Seite sind dagegen die Unterschiede durchaus deutlich.
2. Zwischen einzelnen Kurven finden sich Überschneidungen, so daß bei tieferen Temperaturen der eine von 2 KW in Anilin löslicher sein kann als der andere, während bei hohen Temperaturen das Umgekehrte der Fall sein kann.

Über die Versuche mit Olefinen ist zu sagen, daß die höheren Glieder nicht völlig einheitliche Individuen wären (bei der Dehydratisierung der n-Alkohole entstehen mehrere Isomere); immerhin ist ein starkes Ansteigen mit wachsendem Molgewicht sicher: C₅ = 15.8; C₆ = 26.0; C₇ = 31.6; C₈ = 39.7. In ähnlichem Siedebereich unterscheiden sich also Olefine offenbar nur wenig von Cycloparaffinen.

- II. Am Beispiel der Destillationskurve eines aus badischem Erdöl gewonnenen Benzins, dessen einzelne Fraktionen sowohl durch Anilinpunkt (oder Dichte) auf Gehalt an Naphthenen als auch durch Molegewichtsmessung nach der Methode von v. Weber auf Gehalt an Verzweigten gekennzeichnet wurden, wird gezeigt, wie sich mit einfachen Mitteln eine erste Analyse eines verwickelten Gemisches aus Paraffinen und Cyclanen durchführen läßt.

Mischbarkeit von KW mit Anilin

(Messungen von N. v. Kutepow)



Schlüssel zu den Kurven

- | | |
|--|---------|
| 1. Cyclohexan | ○ |
| 2. Methylcyclopentan | ● |
| 3. Methylcyclohexan | ⊙ |
| 4. Dimethylcyclohexan mit niederem A. P. ⊕ | ⊕ |
| 5. " mit höherem A. P. ⊖ | ⊖ |
| 6. p-Menthan | △ |
| 7. Hexan | ♀ |
| 8. Heptan | ⊙ |
| 9. Pentan | ● |
| 10. Octan | ⊙ |
| 11. Nonan | × |
| 12. i-Pentan | + |
| 13. Dekan | ⊗ |
| 14. i-Octan | ⊠ |
| 15. Amylen | —●—●—●— |
| 16. Hexylen | —●—●—●— |
| 17. Heptylen | —⊙—⊙—⊙— |
| 18. Octylen | —●—●—●— |