

Arbeitsbericht über die Aufarbeitung von Olefinen durch Anlagerung von Stickoxyden.

### Allgemeines

Als Ausgangsmaterial wurde Stabilbenzin genommen, das zwischen 40 und 140° destilliert wurde und ca. 30 % Olefinen enthielt.

Die Stickoxyde wurden durch Eintropfen, von verd.  $H_2SO_4$  <sup>in NaNO<sub>2</sub></sup> hergestellt; eine besondere Reinigung oder Trocknung erfolgte nicht. Nach den eingehaltenen Bedingungen wurde  $N_2O_3$  erhalten.

Als Apparatur wurde eine Kondensationsapparatur mit Rührer und Rückflußkühler verwendet.

Bei der Durchführung der Versuche wurden Temperatur und Dauer der Einwirkung des  $N_2O_3$  variiert; es wurde grundsätzlich mit ziemlich starkem Gasstrom gearbeitet und kräftig gerührt. Die Endprodukte wurden soweit es notwendig war im Scheidetrichter getrennt und dann fraktioniert destilliert: 1. Fraktion bei 760 mm und 100° Wasserbad, 2. Fraktion bei 25 mm und 100° Wasserbad, 3. Fraktion war der Rückstand über 100° Wasserbad und 25 mm.

Allgemeine Beobachtungen: es wurde immer als Hauptprodukt eine grünliche Flüssigkeit erhalten und 1 - 5 ccm einer schwereren öligen Flüssigkeit. In einigen Fällen konnten sogar 3 Schichten beobachtet werden. Die gering anfallenden Produkte wurden gesammelt und nicht weiter getrennt. Sehr oft traten während der Anlagerung bzw. nach Beendigung der Versuche Trübungen in der Flüssigkeit auf, die bei schwachem Erwärmen sofort verschwanden. Die Temperatur stieg im allgemeinen sofort nach Beginn der Einleitung des Stickoxydstromes an und sank nach einiger Zeit wieder ab.

Die Versuche wurden mehrfach wiederholt, es sind immer Durchschnittswerte angegeben.

### Angaben über die einzelnen Versuche

Anlagerung bei -10°

250 ccm Benzin, Dauer der Einwirkung ca. 2 Stunden. Ausbeute: 240 ccm grünliche Flüssigkeit, 2-3ccm schwere gelblich-grüne Flüssigkeit.

Trennung durch Destillation: 100 ccm der grünen Flüssigkeit ergaben bei der Destillation:

1. Fraktion bei 100° Wasserbad und 760 mm	40 ccm farblos
2. " " 100° " " " 25 mm	50 ccm "
3. " über 100° " " " 25 mm	4 - 5 ccm braunes Öl

#### Anlagerung bei 0°

220 ccm Benzin, Dauer der Einwirkung ca. 2 Stunden. Ausbeute: 210 ccm grünlige Flüssigkeit, ca. 5 ccm gelblich-grünes Öl. Trennung durch Destillation: 100 ccm der grünen Flüssigkeit ergaben bei der Destillation:

1. Fraktion bei 100° Wasserbad und 760 mm	37 ccm farblos
2. " " 100° " " " 25 mm	52 ccm "
3. " über 100° " " " 25 mm	6,5 ccm braunes Öl

Anlagerung bei +25° siehe Seite 5

#### Anlagerung bei +45°

220 ccm Benzin, Dauer der Einwirkung ca. 2 Stunden. Ausbeute: 208 ccm grüne Flüssigkeit, ca. 1 ccm schweres gelbliches Öl. Trennung durch Destillation: 100 ccm der grünen Flüssigkeit bei der Destillation:

1. Fraktion bei 100° Wasserbad und 760 mm	39 ccm farblos
2. " " 100° " " " 25 mm	51 ccm bläulich
3. " über 100° " " " 25 mm	45 ccm braunes Öl

#### Besprechung der einzelnen Versuche.

Die Versuche wurden mehrmals wiederholt, die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte. Die Ergebnisse konnten in jedem Fall wieder einwandfrei erhalten werden.

Es ist also zu beobachten, dass bei +25° Anlagerungstemperatur ein besonderer Punkt erreicht wurde: ein Maximum an braunem Öl (wahrscheinlich Mischung reiner Nitrokörper) für die 1. Fraktion ein Minimum und für die 2. Fraktion ein Maximum erreicht worden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die 2. Fraktion immer wesentlich mehr Ausbeute brachte als die 1. Fraktion.

Bei den Destillaten war in einigen Fällen eine leichte Blaufärbung zu beobachten, die nach einiger Zeit ins gelbliche umschlug. Dies deutet darauf hin, dass bestimmt keine reinen Kohlenwasserstoffe vorliegen können.

Die leichte Trübung, die in vielen Fällen bei der Anlagerung bzw.

nach Beendigung der Anlagerung auftrat, konnte nicht mehr untersucht werden, da sie auch nach Kühlung in Kältebädern sich nicht fassen ließ; bei der leichtesten Erwärmung verschwand die Trübung.

#### Die Untersuchung der erhaltenen Produkte.

Die geringen Mengen der ganz schweren öligen Produkte wurden gesondert aufgehoben und nur kurz untersucht. Es war in allen Fällen zu beobachten, daß die eventuell vorhandene grünliche Farbe nach einiger Zeit ins braune umschlag. Die Flüssigkeiten waren schwerer als Wasser und zersetzen sich ziemlich leicht. Beim Erwärmen schlug die braune Farbe in grün um, das Öl schwamm auf dem Wasser; beim Abkühlen wieder Umschlag ins Braune und Untersinken im Wasser. Öl bzw. wässrige Emulsion reagierten sauer.

Die erhaltenen braunen Öle rochen sehr unangenehm und wirkten tränenreizend. Sie waren leichter als Wasser und zersetzten sich nicht so leicht beim Erwärmen. Nach längerem Stehen schieden sich wenige ganz feine Kristalle ab. Eine systematische Untersuchung dieser 3. Fraktion erfolgte nicht. Mit Wasser erfolgte keinerlei Umsetzung.

Die erhaltenen Produkte der 1. und 2. Fraktion mußten auf Grund ihrer Eigenschaften noch Reste von Nitrokörper bzw. Olefine enthalten. Sie wurden daher in einer unten beschriebenen Weise weiter bearbeitet.

#### Die Ausbeuten.

Die Ausbeute an umgesetzten Olefinen waren gering, wenn man 30 % Olefine zu Grunde legt.

Da die farblosen bzw. leicht gefärbten Produkte der 1. und 2. Fraktion noch auf Olefine hinwiesen, wurden diese Fraktionen nochmals mit  $N_2O_3$  behandelt und zwar bei  $+ 25^\circ$ . Es trat abermals eine starke Anlagerung auf (starke Grünfärbung); die Beobachtungen waren dieselben wie vorher. Bei der Aufarbeitung ergab sich folgendes Bild:

Die 1. Fraktion lieferte überwiegend farbloses Destillat bei  $100^\circ$  Wasserbad und 760 mm, nur wenig braunes Öl.

Die 2. Fraktion lieferte wesentlich mehr braunes Öl und daneben große Mengen Destillat bei  $100^\circ$  Wasserbad und 25 mm.

Dadurch wurden schließlich folgende Ausbeuten erhalten:

2000 ccm Benzin lieferten 1925 ccm grüne Flüssigkeit und ca. 50 ccm schweres Öl.

Zur Verarbeitung kamen 1575 ccm grüne Flüssigkeit; aus ihr wurden erhalten:

350 ccm Destillat bei 100° Wasserbad und 760 mm  
 700 ccm " " " 100° " " 25 mm  
 215 ccm Rückstand braunes Öl über 100° Wasserbad, 25 mm  
 300 ccm Verlust

Es kann also gesagt werden: 500 ccm Olefine lieferten 215 ccm Nitrokörper.

Bei der Aufarbeitung der Anlagerungsprodukte wurde versuchsweise noch ein anderer Weg beschritten. Die grüne Flüssigkeit wurde mit NaOH behandelt, die Schichten getrennt und die NaOH-Schicht wieder vorsichtig angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers die Trennung durch Destillation in der bekannten Weise durchgeführt. Dabei wurden folgende Ausbeuten erhalten aus 100 ccm:

42 ccm farbloses Destillat bei 100° Wasserbad und 760 mm  
 48 ccm " " " " 100° " " " 25 mm  
 2 ccm braunes Öl über 100° " " " 25 mm

Durch diese Aufarbeitung müßte es möglich sein in gewisser Weise eine chem. Trennung der Produkte durchzuführen. Eine weitere Verfolgung dieser Methode fand nicht statt.

#### Die Trennung der Olefine von den Paraffinen

Bei diesen Anlagerungen an Olefine ergab sich das Problem der Olefintrennung von den Paraffinen <sup>um</sup> olefinreiche Ausgangsprodukte zu bekommen. Von den verschiedenen Möglichkeiten, die zum Ziel führen sollten, wurde die Bildung der Azetatester und deren Zersetzung zu Olefin gewählt.

Die Durchführung der Esterbildung bzw. der Entfernung der Olefine aus den Paraffinen erfolgte nach folgendem Ansatz:

60 ccm Benzin + 200 ccm Eisessig + 20 ccm konz.  $H_2SO_4$

Es wurden aber sofort Versuche mit weniger Eisessig gemacht um Rohstoffschwierigkeiten zu vermeiden; so wurden bei verschiedenen Ansätzen auf 60 ccm Benzin <sup>100 ccm</sup> nur bzw. 80 ccm Eisessig verwendet. Auch in diesen Fällen war eine Entfernung der Olefine erreicht worden,

wenn auch keine näheren Angaben über die Größe der Umsetzung gemacht werden kann. Weiterhin müßte nochmal untersucht werden, inwieweit gebrauchte Eisessig-Schwefelsäuremischung nochmals verwandt werden kann. Auch ist bei der Aufarbeitung bzw. Gewinnung der Ester eine geschickte Durchführung vorzunehmen.

Die Ausbeuten: aus 360 ccm Benzin wurden ca. 90 ccm reiner Ester erhalten. Eine nähere Untersuchung der Ester erfolgte nicht.

Anlagerung bei + 25°

220 ccm Benzin, Dauer der Einwirkung ca. 2 Stunden. Ausbeute: 210 ccm grünliche Flüssigkeit, ca. 5 ccm gelblich-grünes Öl.

Trennung durch Destillation: 100 ccm der grünen Flüssigkeit ergaben bei der Destillation:

1. Fraktion bei 100°	Wasserbad und	760 mm	32 ccm farblos
2. " " 100°	" "	25 mm	52 ccm bläulich
3. " über 100°	" "	25 mm	6 ccm braunes Öl

*H. Hermann*