

000366

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. RuhrÜber die angenäherte Bestimmung des α -Olefingehaltes von
Synthese-Benzinen durch Ausfällung mit Merkurisalzen.(Von Herbert Koch und Herbert Richter aus dem Kaiser-
Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr).

2810 - 30/6.01 - 3

Ausfällung der α -Olefine mit Merkurisalzen.

Balbiano (1) gab eine Methode zur Trennung von Allyl- und Propenylverbindungen in ätherischen Ölen an, die auf der verschiedenen Reaktionsweise dieser Verbindungen mit Merkuriazetat beruht. Verbindungen mit einer Allylgruppe geben beim Einwirken kalter wässriger gesättigter Merkuriazetatlösung ein Acetomerkuriadditionsprodukt, aus dem durch Behandlung mit Zink und Natronlauge der Kohlenwasserstoff wiedergewonnen werden kann. Propenylverbindungen liefern bei derselben Behandlung die entsprechenden Glykole und reduzieren dabei das Merkurisalz zum Merkurosatz oder zu Quecksilber. Da eine Oxydation der Propenylverbindungen nicht eintritt, solange Allylverbindung vorhanden ist, kann diese Methode zur Scheidung eines Gemisches von Allyl- und Propenylverbindungen dienen.

Tausz (2) konnte diese Angaben von Balbiano nicht bestätigen.

In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß eine saure Quecksilbernitratlösung, wie sie zur Bestimmung gasförmiger Olefine benutzt wird (3), mit Hexen-1 innerhalb weniger Minuten eine ölige Quecksilberverbindung liefert, während bei Hexen-2 die Bildung einer solchen neuen Phase nicht auftritt. Bei Zusatz von fuchsinschwefeliger Säure färbt sich die Quecksilberverbindung des Hexen-1 tiefblau. War das Quecksilbernitrat im Überschuss vorhanden, dann wurde die Menge der abgeschiedenen Quecksilberverbindung im Laufe der Zeit kleiner, gleichzeitig war eine Gelbfärbung der wässrigen Phase zu beobachten. Bei langem Stehen zersetzte sich die Quecksilberolefinverbindung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Bei Versuchen mit wässriger Quecksilberacetatlösung und Hexen-1 ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen sehr klein ist und daß Säurezusatz reaktionsbeschleunigend wirkt.

Um das Vorhandensein zweier flüssiger Phasen bei Reaktionsbeginn zu vermeiden, wurde eine Eisessiglösung gewählt, wie sie auch von Hugel und Hibon (4) zur Merkurierung von Olefinen vorgeschlagen worden war.

In einem graduierten Schüttelgefäß (Fig.1) wurden 2 ccm eines Hexan-n-Hexengemisches, das 50 % Olefine enthielt, mit 2 ccm Eisessig gemischt und nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Quecksilberacetat 10 Minuten lang geschüttelt. α -Olefine lösen das Quecksilberacetat rasch auf, β -Olefine bewirken nur eine langsame Verminderung der ungelösten Quecksilbersalzmenge. Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit wurden 10 ccm Wasser zugesetzt und 1 Minute lang kräftig geschüttelt. Das ungelöste Quecksilberacetat löst sich nun auf und bei Anwesenheit genügender Mengen von α -Olefinen bildet sich neben der spezifisch leichteren Kohlenwasserstoffschicht eine farblose, spezifisch schwerere Schicht der Quecksilberolefinverbindung, die sich gut absetzt. Paraffin und nicht umgesetztes Olefin wurden nun durch 3 minutiges Absaugen an der Wasserstrahlpumpe zum grössten Teil entfernt und nach kräftigem Durchschütteln und 10 minutigem Absetzen das Volumen der abgeschiedenen Quecksilberolefinverbindung abgelesen. Durch Vergleich mit den Messungen an Testgemischen, die in Figur 2 wiedergegeben sind, konnte der α -Olefingehalt der untersuchten Probe angegeben werden. Daß ein geringer Teil der Kohlenwasserstoffe in der Quecksilberolefinverbindung gelöst zurückblieb, störte die Vergleichbarkeit der Bestimmungen nicht.

Bei den oben angeführten Konzentrationsbedingungen ist nach 10 Minuten der Gleichgewichtszustand schon genügend angenähert, bei geringer Olefin- und Säurekonzentration hingegen wird er erst nach vielen Stunden erreicht. Die Quecksilberverbindung der β -Olefine ist in der wässrigen Phase gelöst und zersetzt sich unter Bildung von Merкуроacetat, das sich bei längerem Stehen in weißen Kristallflittern ausscheidet. Sie kann durch Natriumacetat ausgefällt werden, Zusatz von Salzsäure bzw. Natriumchlorid führt zur Bildung des schwer löslichen Chlorides.

Die Löslichkeit der Quecksilberverbindung des Penten-1 in verdünnter Essigsäure ist zwar grösser als die der entsprechenden Hexen-1 Verbindung, dennoch kann man die nach vorstehend beschriebener Methode aus Synthesebenzin abgeschiedene Menge von Quecksilberolefinverbindung als Mass für seinen α -Olefingehalt benutzen, da, wie der folgende Versuch zeigt, der Einfluss der Molekulargrösse auf die Löslichkeit der Quecksilberolefinverbindungen viel geringer ist als der Einfluss der Lage der Doppelbindung.

Aus einer Wassergasbenzinfraktion, die zu 63 % aus Olefinen bestand und neben vorwiegend C_6 -Kohlenwasserstoffen auch C_5 - und C_7 -Kohlenwasserstoffe enthielt, sollten die α -Olefine mit Mercuriacetat abgetrennt werden. 200 ccm Benzin, 113 ccm Eisessig und 169 g Quecksilberacetat, die Hälfte der zur vollständigen Reaktion nötigen Menge, wurden 30 Minuten im Dunkeln geschüttelt und aus der gelb gefärbten Lösung durch Zusatz von 560 ccm Wasser 141 g zähflüssige Quecksilberolefinverbindung abgeschieden. Nach Waschen mit 100 ccm 20 %iger Essigsäure wurde die Quecksilberverbindung (107 g) in Vakuum von Kohlenwasserstoffen befreit und der Rückstand (88 g) nochmals mit 100 ccm 20 %iger Essigsäure gewaschen. Durch Zersetzung der Quecksilberolefinverbindung (80 g) mit 20 %iger Salzsäure entstanden 14 g Olefine, wovon 10 ccm der Destillation an der Mikrokolonne (5) unterworfen wurden. (Fig. 3, Kurve 1). Die Siedepunkt- und Brechungsindexkurven zeigten, dass die so abgetrennten Olefine hauptsächlich Penten-1, Hexen-1 und Hepten-1 waren, ausserdem ist die Anwesenheit geringer Mengen von 3 bzw. 4-Methylpenten-1 zu erkennen. Hinweise für die Anwesenheit von β -Olefinen sind den Kurven nicht zu entnehmen.

Dass das untersuchte Benzin aber auch in reichlicher Menge β -Olefine enthielt, wurde durch Abscheidung der Olefine des Restbenzins, dem durch die vorstehende Behandlung der Grossteil der α -Olefine entzogen worden waren, gezeigt. Die Olefine wurden nach der von Koch und Hilberath (6) angegebenen Methode mit Quecksilberacetat aus methanolischer Lösung abgeschieden, wobei die Jodzahl (Wijs) der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe 27,5 betrug, also trotz des Quecksilbersalzüberschusses eine vollständige Abtrennung nicht erreicht worden war.

Die Destillation der abgeschiedenen Olefine ergab als Hauptbestandteile Penten-2, Hexen-2 und Heptene. Penten-1 war vorhanden, Hexen-1 konnte nicht festgestellt werden. Die Unregelmässigkeit der Siedekurve bei 56° ~~C~~ ist wahrscheinlich auf 4-Methylpenten-2 zurückzuführen, das in dem von Koch und Hilberath (6) untersuchten Kogasin nicht gefunden worden war, aber später von H. Koch auch in einer anderen Kogasinprobe nachgewiesen worden ist. Über das Vorhandensein von Hexen-3 kann durch die Siedepunkts- und Brechungsindexkurve nicht entschieden werden.

Die Analyse der beiden Olefinproben zeigt, dass bei der fraktionierten Ausfällung von Olefinen verschiedener Molekulargrösse mit Quecksilberazetat zuerst die ν -Olefine ausfallen. Die für Hexene entwickelte Methode der Bestimmung des ν -Olefingehaltes kann daher auch auf Fischer-Tropsch-Benzine angewandt werden.

Zusammenfassung.

Bei der fraktionierten Fällung der in Synthesebenzin vorhandenen Olefine mit Quecksilberazetat fallen zuerst die Quecksilberverbindungen der ν -Olefine aus. Aus dem Volumen der unter bestimmten Bedingungen abgeschiedenen Quecksilberolefinverbindung kann durch Vergleich mit Ergebnissen an Testgemischen auf den ν -Olefingehalt des Synthesebenzins geschlossen werden.

- (1) L. Balbiano, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 1502 (1909).
- (2) J. Tausz, Angew.Chem. 32, 233 (1919).
- (3) W.D. Treadwell u. F.A.Tauber, Helv.chim.Acta 2, 601 (1919).
- (4) G.Hugel u. J.Hibou, Chim. et Ind. 21, Nr.2 bis 296 (1929).
- (5) H.Koch, F.Hilberath u. F.Weinrotter, Chem.Fabrik 14, 387 (1941).
- (6) H.Koch u.F.Hilberath, Brennstoff-Chem. 22, 135, 145 (1941).